

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-207170

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/14

識別記号 厅内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全48頁)

(21)出願番号 特願平5-290207

(22)出願日 平成5年(1993)11月19日

(31)優先権主張番号 特願平4-311889

(32)優先日 平4(1992)11月20日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 松浦 正英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 東海林 弘

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 東 久洋

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 白色有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【目的】 発光効率が高く、かつ発光安定性に優れる白色有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

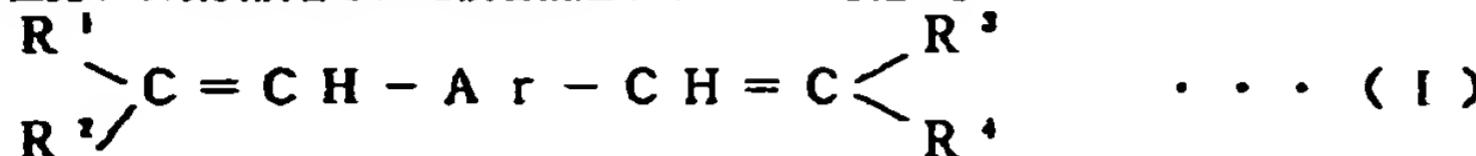
【構成】 発光層が固体状態の蛍光ピーク波長が380 nm以上480 nm未満である有機化合物を含有する第一発光層と、固体状態の蛍光ピーク波長が480 nm以上580 nm未満である有機化合物を含有する第二発光層とが透明電極又は陽極側から順次積層された積層構造からなり、かつ溶液状態での蛍光ピーク波長が580 nm以上650 nm以下である有機化合物を、有機化合物層の少なくとも一層に、その層を形成する有機化合物に対して0.1~10モル%の割合で含有させた白色有機エレクトロルミネッセンス素子である。

1

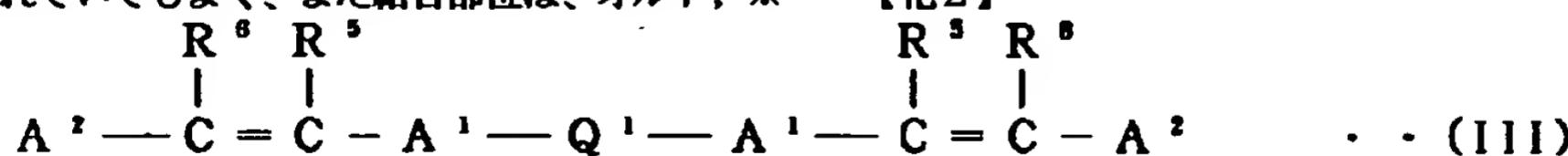
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明もしくは半透明な一対の電極間に発光層を少なくとも含む有機化合物層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層は固体状態の蛍光ピーク波長が380 nm以上480 nm未満である有機化合物を含有する第一発光層と、固体状態の蛍光ピーク波長が480 nm以上580 nm未満である有機化合物を含有する第二発光層とが透明電極又は陽極側から順次積層された積層構造から*



〔式中、R¹～R⁴は、それぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～18のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～18のアリール基、置換もしくは無置換の芳香族複素環式基、置換もしくは無置換のシクロヘキシル基、置換もしくは無置換の炭素数6～18のアリールオキシ基を示す。ここで、置換基は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲン原子を示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、R¹～R⁴は同一でも、また互いに異なっていてもよく、R¹とR²及びR³とR⁴は互いに置換している基と結合して、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の六員環を形成してもよい。A_rは置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基を表わし、單一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、メタ、パラのいずれでもよい。A²は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基又は一価の芳香族複素環式基を示す。R⁵及びR⁶は、それぞれ水素原子、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。なお、R⁵、R⁶は同一でも異なってもよい。ここで、置換基とは、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又はこれらの基を有するもしくは有しないフェニル基で★50



〔式中、A¹は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基又は二価の芳香族複素環式基を示す。結合位置はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。A²は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基又は一価の芳香族複素環式基を示す。R⁵及びR⁶は、それぞれ水素原子、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。なお、R⁵、R⁶は同一でも異なってもよい。ここで、置換基とは、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又はこれらの基を有するもしくは有しないフェニル基で★50

*なり、かつ溶液状態での蛍光ピーク波長が580 nm以上650 nm以下である有機化合物を、上記第一発光層、第二発光層及びその他の有機化合物層の中から選ばれた少なくとも一層に、その層を形成する有機化合物に対し、0.1～10モル%の割合で含有させたことを特徴とする白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 固体状態の蛍光ピーク波長が380 nm以上480 nm未満である有機化合物が、一般式(I)

【化1】



※バラ、メタいずれでもよい。なお、置換基は前記と同じである。また、アリーレン基の置換基同士が結合して、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の六員環を形成してもよい。但し、A_rが無置換フェニレンの場合、R¹～R⁴はそれぞれ炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～18のアラルキル基、置換もしくは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。〕で表される芳香族メチリディン化合物である請求項1記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

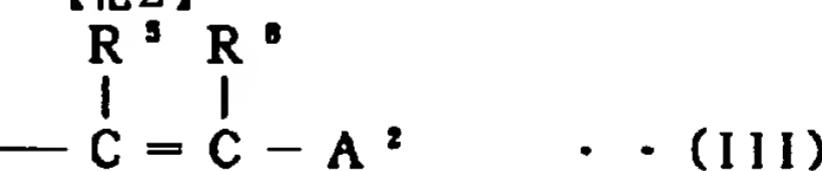
【請求項3】 固体状態の蛍光ピーク波長が380 nm以上480 nm未満である有機化合物が、一般式(II)

A-Q-B $\quad \dots \quad (II)$

〔式中、A及びBは、それぞれ上記一般式(I)で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよい。また、Qは共役系を切る二価基を示す。〕で表される芳香族メチリディン化合物である請求項1記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 固体状態の蛍光ピーク波長が380 nm以上480 nm未満である有機化合物が、一般式(III)

【化2】



★あり、該置換基は単一でも複数でもよい。また、R⁵の各置換基はA¹と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様にR⁶の各置換基はA²と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Q¹は、共役を切る二価基を表す。〕で表される芳香族メチリディン化合物である請求項1記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

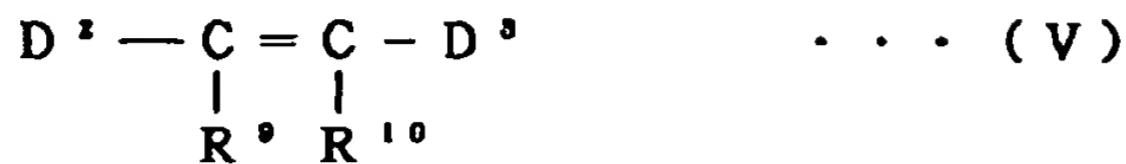
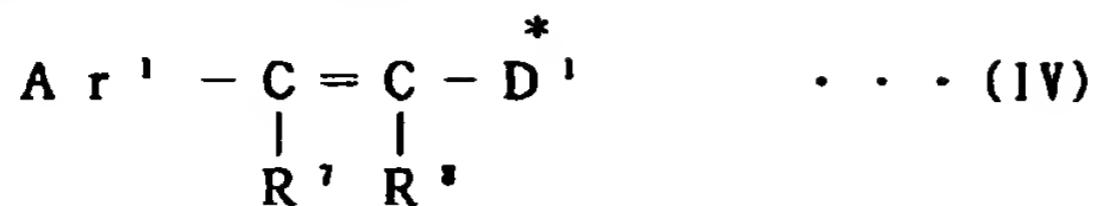
【請求項5】 固体状態の蛍光ピーク波長が480 nm以上580 nm未満である有機化合物が、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体である請求項1記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

3

4

【請求項6】 第一発光層及び／又は第二発光層に、一 *【化3】

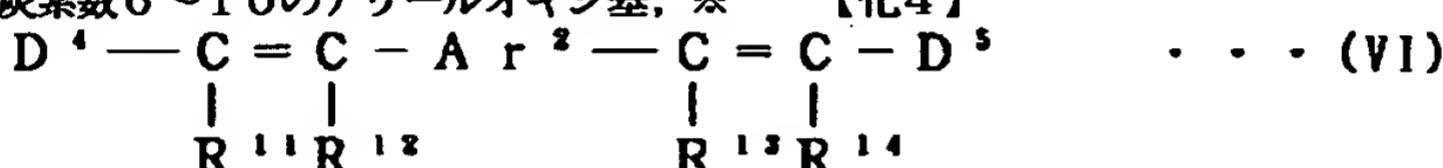
般式(IV) 及び(V)



〔式中、Ar¹ は炭素数6～20のアリール基を示す。R⁷～R¹⁰は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数6～20のアリール基を示す。D¹～D³ は、それぞれ独立に電子供与性基で置換された炭素数6～20のアリール基又は炭素数10～30の縮合多環族基を示す。ここで、Ar¹，R⁷～R¹⁰は、それぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、※

※炭素数6～10のアラルキル基又は炭素数1～20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。〕で表されるスチルベン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種を含有させてなる請求項1記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 第一発光層及び／又は第二発光層に、一般式(VI) 及び(VII)

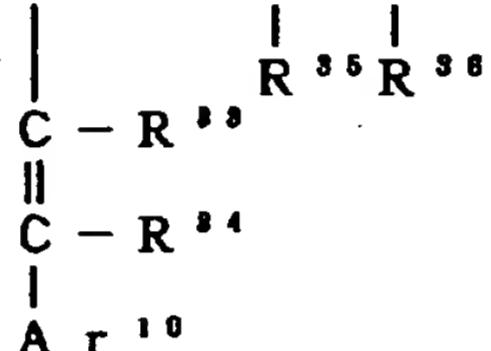
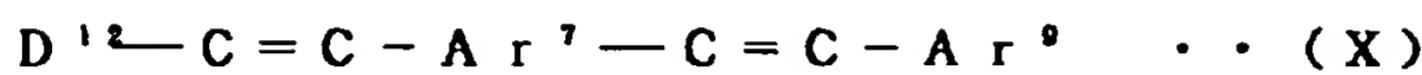
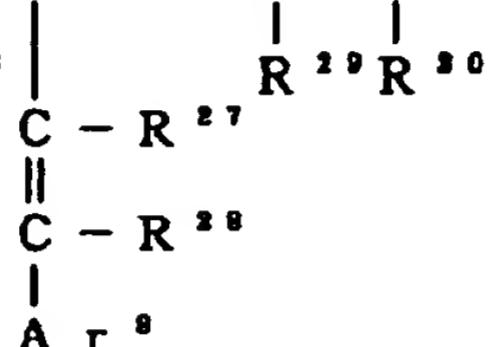
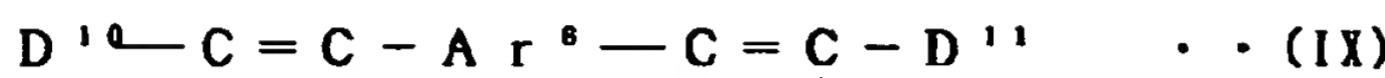
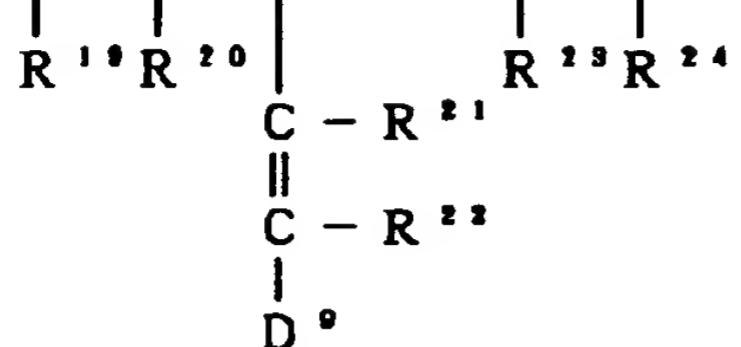
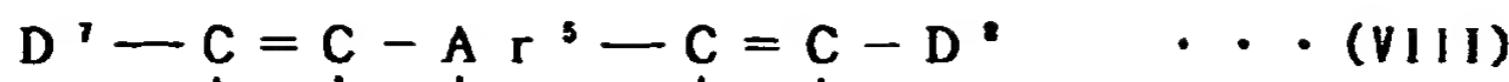


〔式中、Ar² 及びAr³ は、それぞれ独立に炭素数6～20のアリーレン基を示し、Ar⁴ は炭素数6～20のアリール基を示す。R¹¹～R¹⁸は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数6～20のアリール基を示す。ここで、Ar²～Ar⁴，R¹¹～R¹⁸は、それぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアラリキル基又は炭素数1～20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていても★

★よい。D⁴～D⁶ は、それぞれ独立に電子供与性基で置換された炭素数6～20のアリール基又は炭素数10～30の縮合多環族基を示す。〕で表されるジスチルアリーレン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種を含有させてなる請求項1記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 第一発光層及び／又は第二発光層に、一般式(VIII)～(X)

【化5】



〔式中、 $A_{r^5} \sim A_{r^7}$ は、それぞれ独立に炭素数6～24の3価の芳香族環基を示し、 $A_{r^8} \sim A_{r^{10}}$ は、それぞれ独立に炭素数6～20のアリール基を示す。 $R^{19} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数6～20のアリール基を示す。 $D^7 \sim D^{12}$ はそれぞれ独立に電子供与性基で置換された炭素数6～20のアリール基又は炭素数10～30の縮合多環族基を示す。ここで、 $A_{r^5} \sim A_{r^7}$ 、 $R^{19} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアラルキル基又は炭素数1～20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。〕で表されるトリスチリルアリーレン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種を含有させてなる請求項1記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 第一発光層と第二発光層において、陰極側に近い発光層の方が、電子輸送能力が大である請求項1記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 第二発光層の膜厚が、第一発光層の膜厚以上である請求項1記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な白色有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、さらに詳しくは、発光効率が高く、かつ発光安定性に優れた白色発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。*50

*【0002】

【従来の技術】 エレクトロルミネッセンス素子（EL素子）は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるという特徴を有している。そのため、現在、無機又は有機化合物を用いた様々なEL素子が提案され、かつ、実用化が試みられている。これらの素子のうち、有機EL素子は印加電圧を大幅に低下させることができるので、各種材料・素子の開発が進められている。さらに、現在用いられているバックライトやディスプレイなどの表示素子の軽量化にも有効である。白色発光する有機EL素子については、従来、次のような技術の開示がなされているが、以下のような問題点が多くあった。例えば、ヨーロッパ公開特許第0390551号公報では、キャリアをキャリア界面の蓄積によるトンネリング注入によって取り込むため白色発光するための域値電圧が存在し、その域値以下においては白色ではないため階調表示ができない。特開平3-230584号公報では、二色の蛍光物の混合発光であるため良好な白色にはならない。特開平2-220390号公報では、白色発光を呈するが、印加電圧30Vで輝度110cd/m²であり、駆動電圧が高い割りには発光効率が低い。特開平4-51491号公報では、端面発光構造であり面全体としての用途には不適である。

【0003】

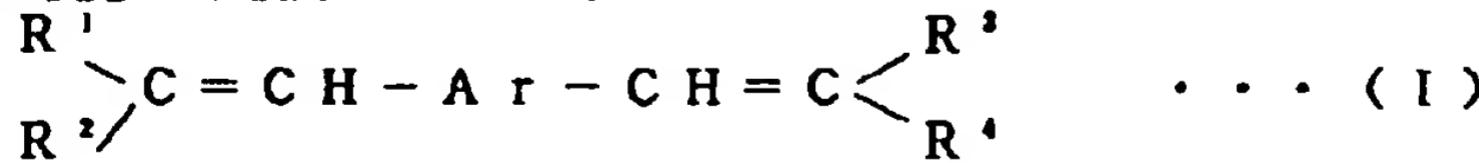
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、従来の有機EL素子の特性を維持すると

ともに、発光効率が高く、かつ発光安定性に優れた白色発光を呈する有機EL素子を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高い発光効率及び発光安定性を有する白色有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、正孔と電子との再結合領域を第一発光層と第二発光層との界面領域として、第一発光層及び第二発光層それぞれに、固体状態の蛍光ピーク波長が異なる特定の範囲にある有機化合物を含有させ、かつ第一発光層、第二発光層及びその他の有機化合物層の中から選ばれた少なくとも一層に、溶液状態での蛍光ピーク波長が特定の範囲にある有機化合物を含有させることにより、従来の有機EL素子の特性を維持するとともに、発光効率が高く、かつ発光安定性に優れた白色発光を呈する有機EL素子が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、少なくとも一方が透明もしくは半透明な一対の電極間に発光層を少なくとも含む有機化合物層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層は固体状態の蛍光ピーク波長が380 nm以上480 nm未満である有機化合物を含有する第一発光層と、固体状態の蛍光ピーク波長が480 nm以上580 nm未満である有機化合物を含有する第二発光層とが透明電極又は陽極側から順次積層された積層構造からなり、かつ溶液状態での蛍光ピーク波長が580 nm以上650 nm以下である有機化合物を、上記第一発光層、第二発光層及びその他の有機化合物層の中から選ばれた少なくとも一層に、その層を形成する有機化合物に対し、0.1～10モル%の割合で含有させたことを特徴とする白色有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【0005】本発明の白色有機EL素子は、第一発光層と第二発光層の2層の発光層に特徴がある。この第一発光層には、固体状態の蛍光ピーク波長が380 nm以上480 nm未満（青色系）、好ましくは420 nm以上475 nm未満である有機化合物が用いられ、第二発光層には、固体状態の蛍光ピーク波長が480 nm以上5*



【0008】〔式中、R¹～R⁴は、それぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～18のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～18のアリール基、置換もしくは無置換の芳香族複素環式基、置換もしくは無置換のシクロヘキシル基、置換もしくは無置換の炭素数6～18のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のビリジル基を示す。ここで、置換基は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～18のアラルキル基〕

* 80 nm未満（緑色系）、好ましくは490 nm以上560 nm未満である有機化合物が用いられる。さらに、上記発光層及び他の有機化合物層の中から選ばれた少なくとも一層に、溶液状態での蛍光ピーク波長が580 nm以上650 nm以下（赤色系）、好ましくは585 nm以上620 nm以下である有機化合物を、その層を形成する有機化合物に対して0.1～10モル%、好ましくは0.5～5モル%の割合で含有させたことを特徴とする。この0.1～10モル%というのは、濃度消光を生じないための濃度範囲である。なお、蛍光スペクトルにおいて、ピークが複数ある化合物においては、上記のそれぞれの波長全面域に少なくとも一つのピークをもっていればよい。

【0006】本発明の白色有機EL素子による白色光は、上記第一発光層及び第二発光層及び混合成分からの発光の重ね合わせ（すなわち、特定の蛍光ピーク波長を有する3種類の上記有機化合物の3原色発光の重ね合わせ）により得ることができる。なお、図1に白色光の定義をCIE座標にて示した。ここで、第一発光層に用いる有機化合物は、特に限定されず、例えば特開平3-231970号公報あるいは国際公開特許WO92/05131号公報、特願平5-170354号明細書、特願平5-129438号明細書に記載されている有機化合物の中で、上記第一発光層の蛍光条件を満足するものが挙げられる。好ましいものとしては、特開平3-231970号公報、国際公開特許WO92/05131号公報、特願平5-170345号明細書に記載されている上記第一発光層の蛍光条件を満たすものと、特願平5-129438号明細書に記載されている適当な化合物との組合せ、さらには後述する正孔注入輸送層に用いる化合物のなかで、上記第一発光層の蛍光条件を満足するものを挙げることができる。次に、特開平3-231970号公報、国際公開特許WO92/05131号公報に記載されている上記第一発光層の蛍光条件を満たす化合物としては、一般式（I）

【0007】

【化6】

※基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲン原子を示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、R¹～R⁴は同一でも、また互いに異なっていてもよく、R¹と

R^2 及び R^3 と R^4 は互いに置換している基と結合して、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の六員環を形成してもよい。 A_r は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基を表わし、单一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。なお、置換基は前記と同じである。また、アリーレン基の置換基同士が結合して、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の六員環を形成してもよい。但し、 A_r が無置換フェニレンの場合、 R^1 ～ R^4 は、それぞれ炭素数1～6のアルコキシ基、炭素*



【0010】〔式中、 A^1 は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基又は二価の芳香族複素環式基を示す。結合位置はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。 A^2 は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基又は一価の芳香族複素環式基を示す。 R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。なお、 R^5 、 R^6 は同一でも異なってよい。ここで、置換基とは、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又はこれらの基を有するもしくは有しないフェニル基であり、該置換基は単一でも複数でもよい。 R^5 の各置換基は A^1 と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様に R^6 の各置換基は A^2 と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、 Q^1 は前記と同じである。〕で表される芳香族メチリディン化合物が挙げられる。

【0011】ここで、一般式(I)中の R^1 ～ R^4 は、前述の如く同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基)、炭素数1～6のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、炭素数7～18のアラルキル基(ベンジル基、フェネチル基等)、炭素数6～18のアリール基(フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等)、シクロヘキシル基、芳香族複素環式基(ビリジル基、キノリル基)、炭素数6～18のアリールオキシ基(フェノキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等)を示す。

【0012】また、 R^1 ～ R^4 は、これらに置換基の結合したものでもよい。即ち、 R^1 ～ R^4 は、それぞれ置換

*数7～18のアラルキル基、置換もしくは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。〕で表される芳香族メチリディン化合物、一般式(II)



〔式中、A及びBは、それぞれ上記一般式(I)で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよい。また、Qは共役系を切る二価基を示す。〕で表される芳香族メチリディン化合物及び一般式(III)

【0009】

【化7】



※換基含有フェニル基、置換基含有アラルキル基、置換基含有シクロヘキシル基、置換基含有ビフェニル基、置換基含有ナフチル基を示す。ここで、置換基は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲン原子であり、複数置換されていてもよい。したがつて、例えば、置換基含有アラルキル基は、アルキル基置換アラルキル基(メチルベンジル基、メチルフェネチル基等)、アルコキシ基置換アラルキル基(メトキシベンジル基、エトキシフェネチル基等)、アリールオキシ基置換アラルキル基(フェノキシベンジル基、ナフチルオキシフェニル基等)、フェニル基置換アラルキル基(フェニルフェネチル基等)、上記置換基含有フェニル基は、アルキル基置換フェニル基(トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基など)、アルコキシ基置換フェニル基(メトキシフェニル基、エトキシフェニル基など)アリールオキシ基置換フェニル基(フェノキシフェニル基、ナフチルオキシフェニル基等)あるいはフェニル基置換フェニル基(つまり、ビフェニリル基)である。また、置換基含有シクロヘキシル基は、アルキル基置換シクロヘキシル基(メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等)、アルコキシ基置換シクロヘキシル基(メトキシシクロヘキシル基、エトキシシクロヘキシル基等)あるいはアリールオキシ基置換シクロヘキシル基(フェノキシシクロヘキシル基、ナフチルオキシシクロヘキシル基)、フェニル基置換シクロヘキシル基(フェニルシクロヘキシル基)である。置換基含有ナフチル基は、アルキル基置換ナフチル基(メチルナフチル基、ジメチルナ

20 7～18のアラルキル基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲン原子であり、複数置換されていてもよい。したがつて、例えば、置換基含有アラルキル基は、アルキル基置換アラルキル基(メチルベンジル基、メチルフェネチル基等)、アルコキシ基置換アラルキル基(メトキシベンジル基、エトキシフェネチル基等)、アリールオキシ基置換アラルキル基(フェノキシベンジル基、ナフチルオキシフェニル基等)、フェニル基置換アラルキル基(フェニルフェネチル基等)、上記置換基含有フェニル基は、アルキル基置換フェニル基(トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基など)、アルコキシ基置換フェニル基(メトキシフェニル基、エトキシフェニル基など)アリールオキシ基置換フェニル基(フェノキシフェニル基、ナフチルオキシフェニル基等)あるいはフェニル基置換フェニル基(つまり、ビフェニリル基)である。また、置換基含有シクロヘキシル基は、アルキル基置換シクロヘキシル基(メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等)、アルコキシ基置換シクロヘキシル基(メトキシシクロヘキシル基、エトキシシクロヘキシル基等)あるいはアリールオキシ基置換シクロヘキシル基(フェノキシシクロヘキシル基、ナフチルオキシシクロヘキシル基)、フェニル基置換シクロヘキシル基(フェニルシクロヘキシル基)である。置換基含有ナフチル基は、アル

30 基含有ナフチル基(メチルナフチル基、ジメチルナ

40 フチル基置換ナフチル基(メチルナフチル基、ジメチルナ

11

フチル基等), アルコキシ基置換ナフチル基(メトキシナフチル基, エトキシナフチル基等)あるいはアリールオキシ基置換ナフチル基(フェノキシナフチル基, ナフチルオキシナフチル基), フェニル基置換ナフチル基(フェニルナフチル基)である。

【0013】上記R¹～R⁴としては、上述したものうち、それぞれ炭素数1～6のアルキル基、アリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基が好ましい。これらは置換あるいは無置換のいずれでもよい。また、R¹～R⁴は同一でも、また互いに異なっていてもよく、R¹とR²及びR³とR⁴は互いに置換している基と結合して、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の六員環を形成してもよい。

【0014】一方、一般式(I)中のArは置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基を表わし、置換もしくは無置換のフェニレン基、ビフェニレン基、p-テルフェニレン基、ナフチレン基、ターフェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、フェナレンジイル基等のアリーレン基であり、無置換でも置換されていてもよい。又、メチリディン(=C=CH-)の結合位置はオルト、メタ、パラ等どこでもよい。但し、Arが無置換フェニレンの場合、R¹～R⁴は炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～18のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。置換基はアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ

12

基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基)、アリールオキシ基(フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アシル基(ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等)、アシルオキシ基、アラルキル基(ベンジル基、フェネチル基等)、フェニル基、水酸基、カルボキシル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、アリールオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子であり、单一置換でも複数置換されていてもよい。

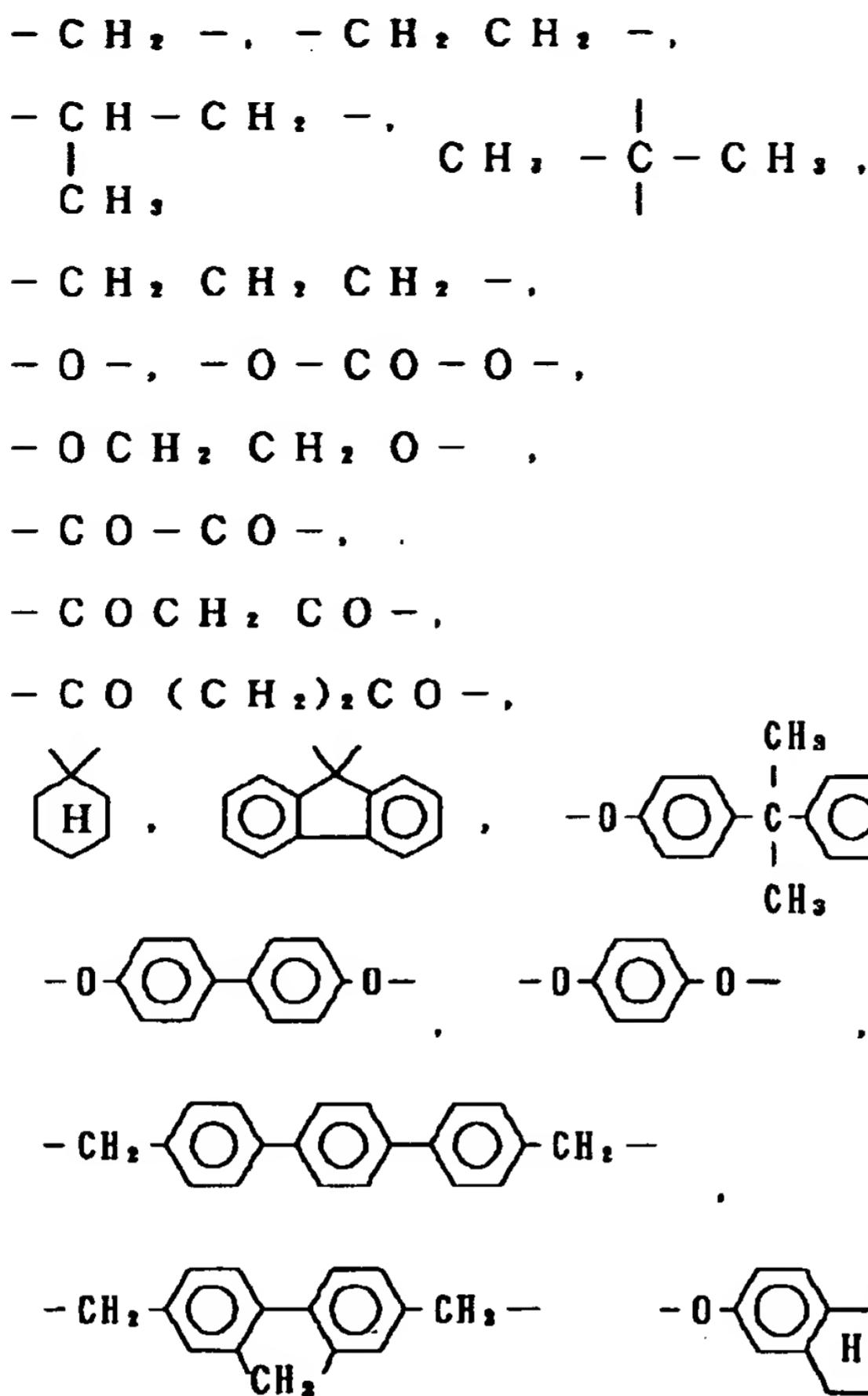
【0015】前記一般式(I)で表わされるメチリディン芳香族化合物は、1分子中に2つのメチリディン(=C=CH-)基を有し、このメチリディン基の幾何異性によって、4通りの組合せ、すなわち、シス-シス、トランス-シス、シス-トランス及びトランス-トランスの組合せがある。本発明のEL素子における第一発光層は、それらのいずれのものであってもよいし、幾何異性体の混合したものでもよい。特に好ましくは、全てトランス体のものである。また、上記置換基は、置換基の間で結合し、置換、無置換の飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。

【0016】一般式(II)におけるA及びBは、それぞれ上記一般式(I)で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよいものである。ここで、一般式(II)におけるQは共役系を切る二価基を示す。ここで、共役とは、π電子の非極在性によるもので、共役二重結合あるいは不対電子又は孤立電子対によるものも含む。Qの具体例としては、

【0017】

【化8】

30



【0018】が挙げられる。このように共役系を切る二価の基を用いる理由は、上記で示されるAあるいはB（即ち、一般式(I)の化合物）を、単独で本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色と、一般式(II)で表わされる化合物を本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色とが変わらぬようにするためである。つまり、一般式(I)又は一般式(II)で表わされる第一発光層が、短波長化あるいは長波長化したりすることはないようになるためである。また、共役系を切る二価基で接続するとガラス転移温度(T_g)は、上昇することが確認でき、均一なピンホールフリーの微結晶あるいはアモルファス性薄膜が得られることができ、発光均一性を向上させている。更に、共役系を切る二価基で結合していることにより、EL発光が長波長化することなく、また、合成あるいは精製が容易にできる長所を備えている。

【0019】また、一般式(III)中のA¹は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基又は二価の芳香族複素環式基、A²は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基（フェニル基、ビフェニル基、ナフテル基等）又は一価の芳香族複素環式基を示す。R⁵及びR⁶は、それぞれ水素原子、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1～10のアルキル基（メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基等）、炭素数7～20のアラルキル基（ベンジル基、フェネチル基等）又は炭素数1～10のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）を示す。なお、R⁵、R⁶は同一でも異なってもよい。ここで、置換基とは、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又はこれらの基を有するもしくは有しないフェニル基であり、該置換基は单一でも複数でもよい。R⁵の各置換基はA¹と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様にR⁶の各置換基はA²と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Qは、上記と同様に共役を切る二価基を表す。さらに、該二価基はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。さ

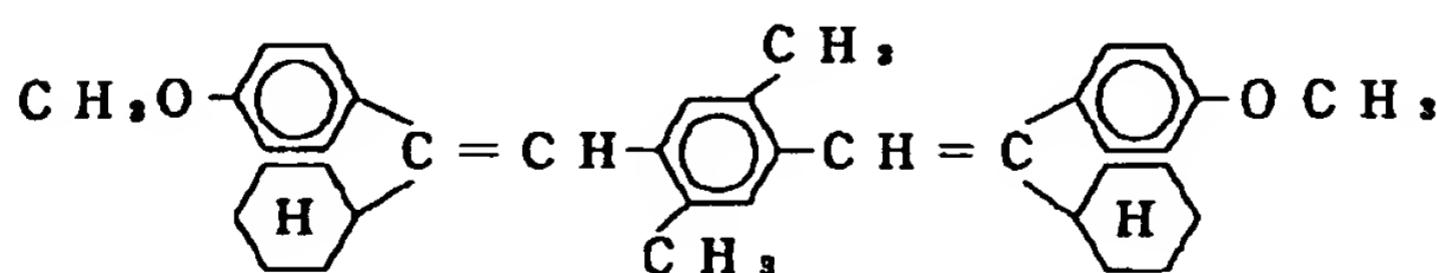
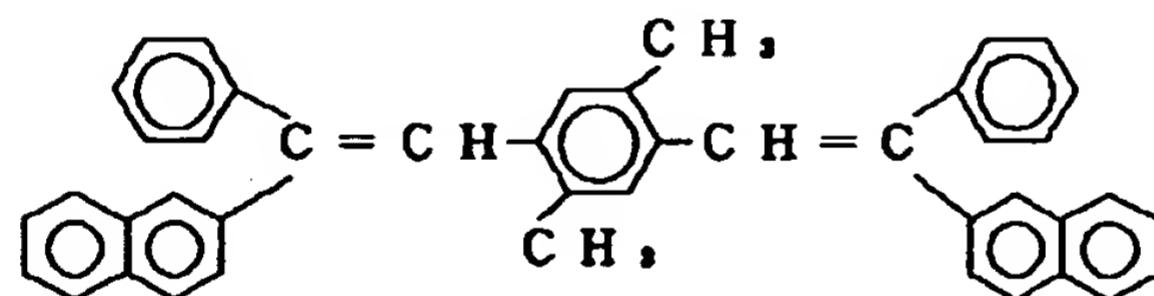
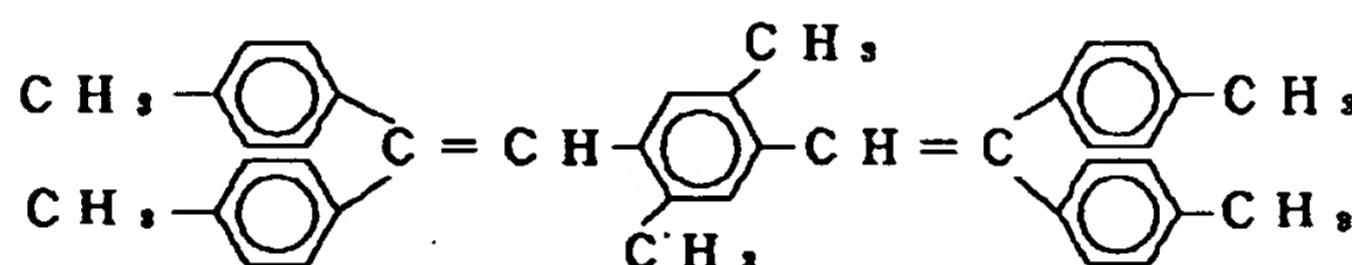
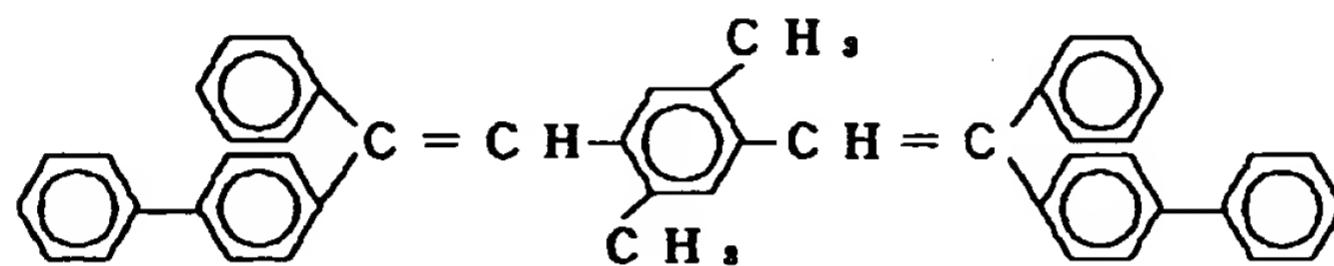
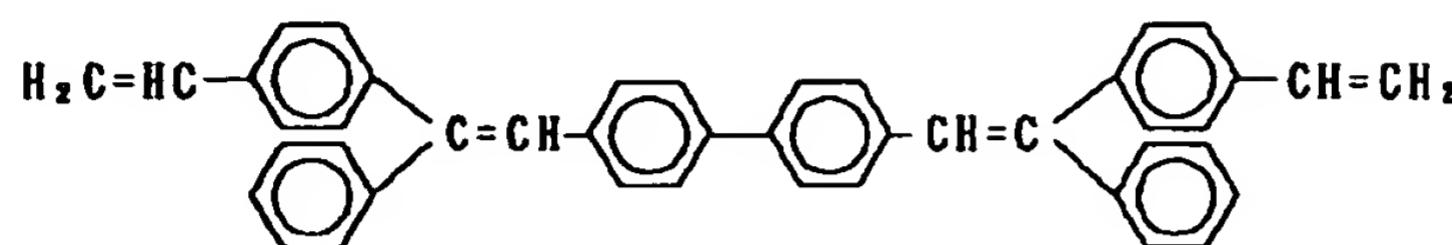
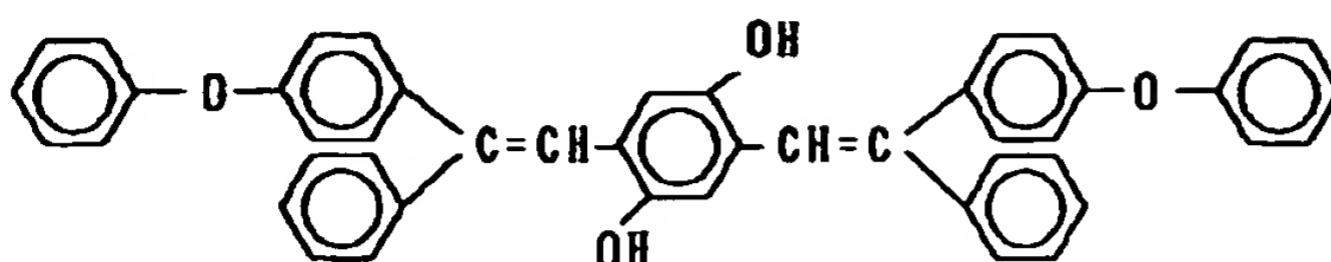
* チル基等）又は一価の芳香族複素環式基を示す。R⁵及びR⁶は、それぞれ水素原子、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1～10のアルキル基（メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基等）、炭素数7～20のアラルキル基（ベンジル基、フェネチル基等）又は炭素数1～10のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）を示す。なお、R⁵、R⁶は同一でも異なってもよい。ここで、置換基とは、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又はこれらの基を有するもしくは有しないフェニル基であり、該置換基は单一でも複数でもよい。R⁵の各置換基はA¹と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様にR⁶の各置換基はA²と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Qは、上記と同様に共役を切る二価基を表す。さらに、該二価基はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。さ

15

らに、本発明において、上記の一般式(I)、一般式
(II)又は一般式(III)で表される有機化合物は、CIE
E色度座標における青紫、紫青、青、緑青もしくは青緑
の発光を呈する化合物であることが必要である。具体的*

*には、
【0020】
【化9】

16



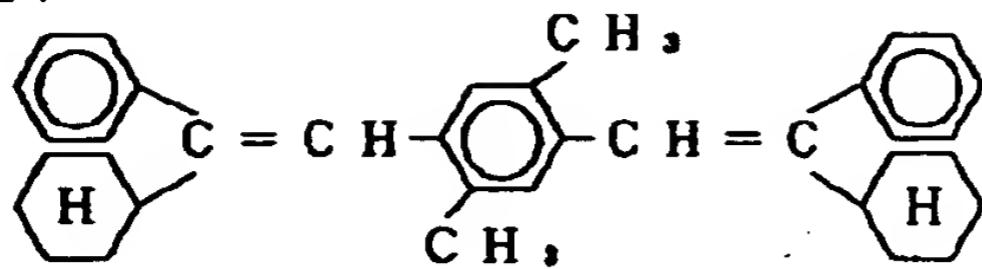
【0021】

※40※【化10】

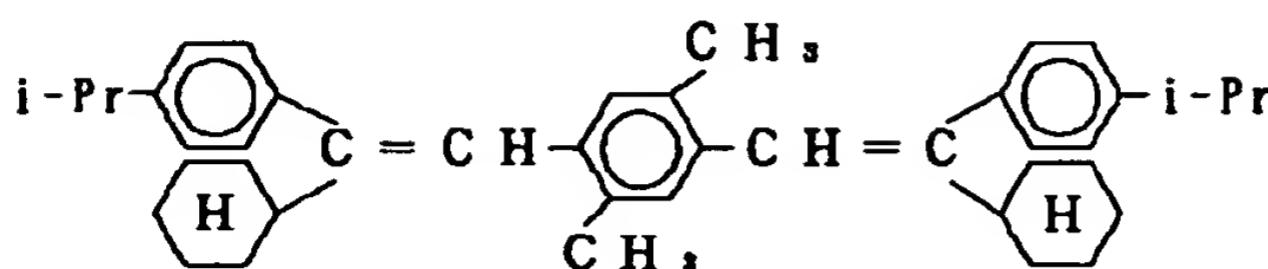
(10)

特開平6-207170

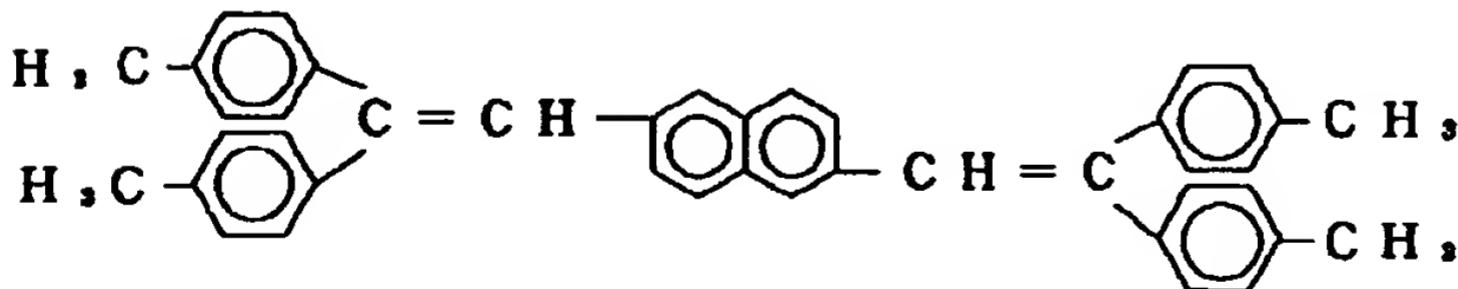
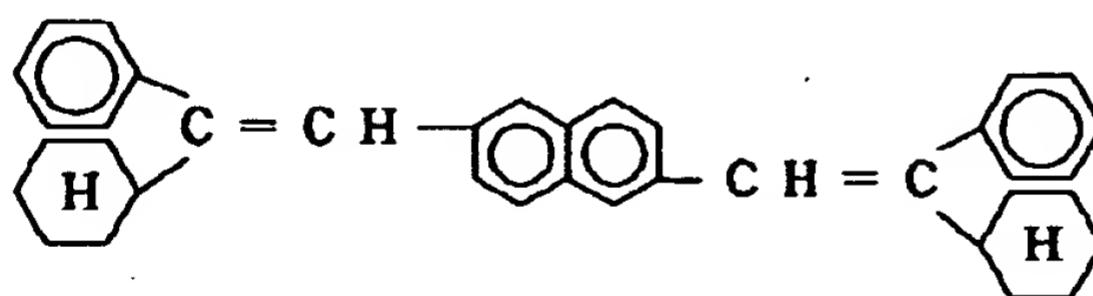
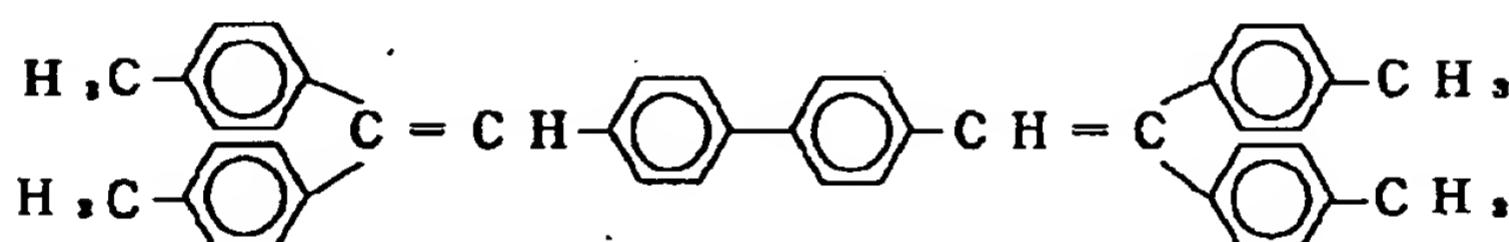
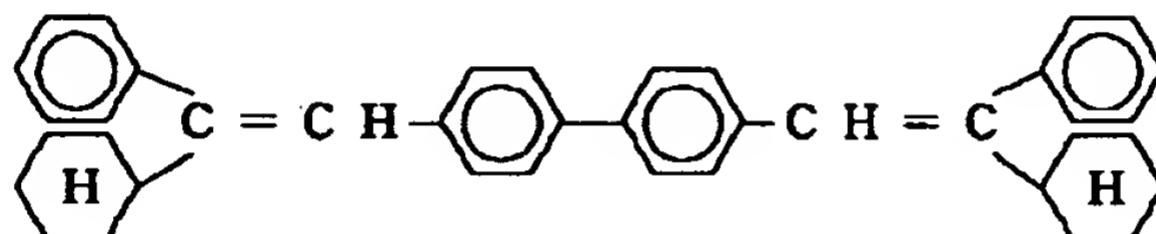
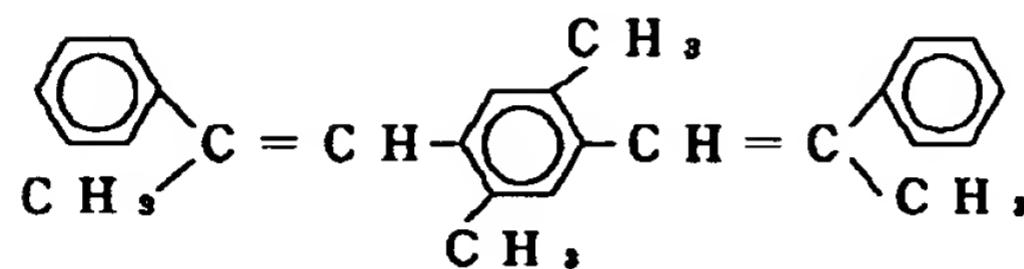
17



18



i-Pr : イソプロピル基, 以下同様



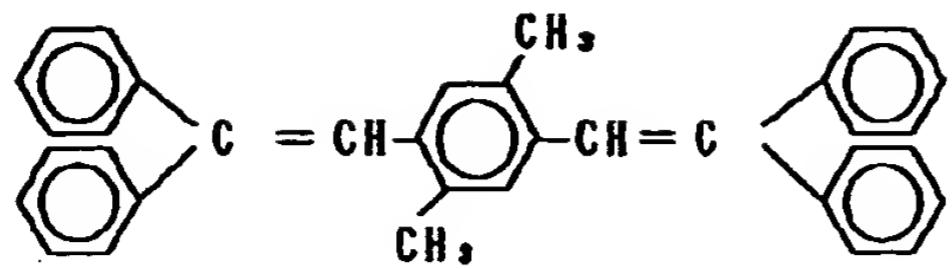
【0022】

40【化11】

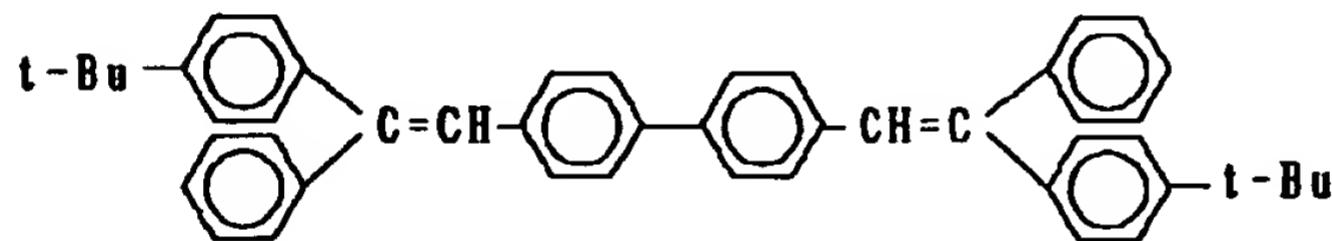
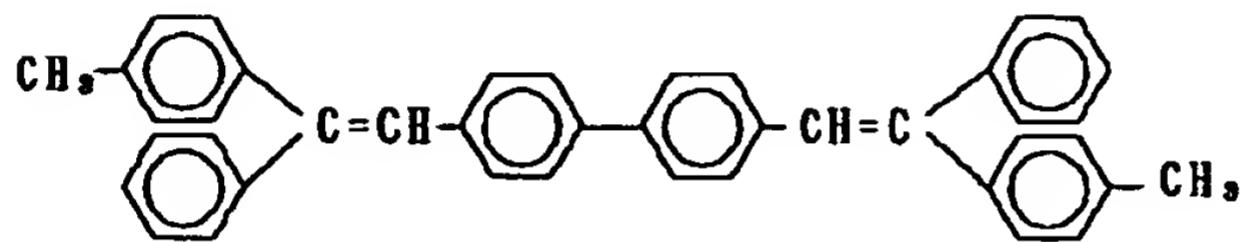
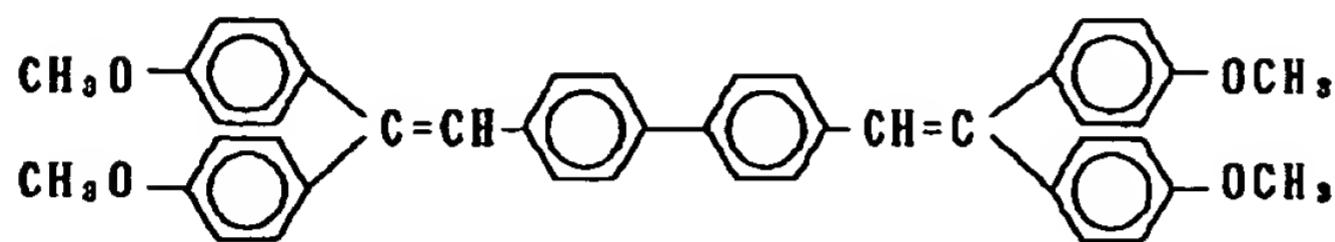
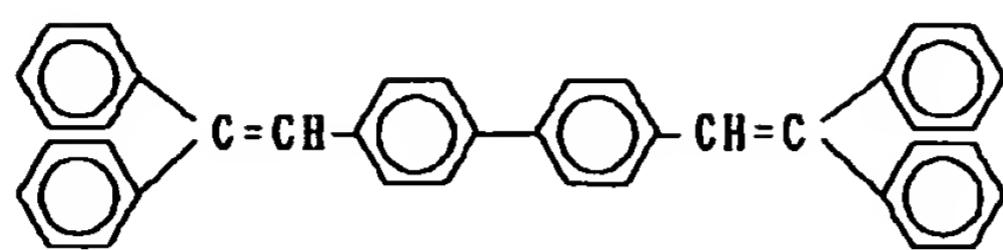
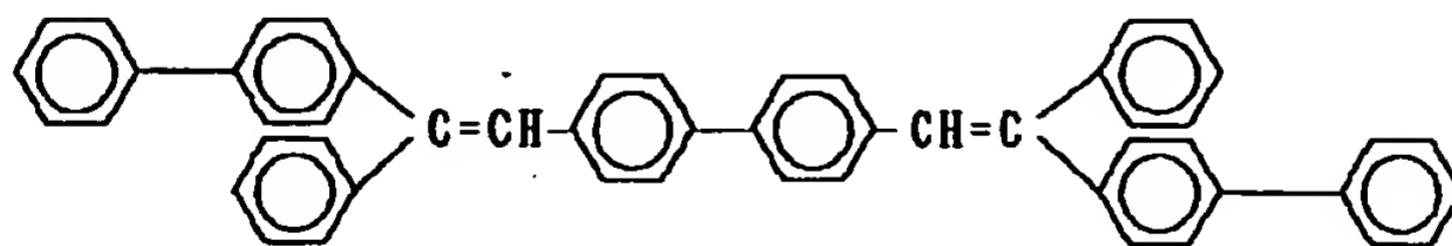
(11)

特開平6-207170

19



20

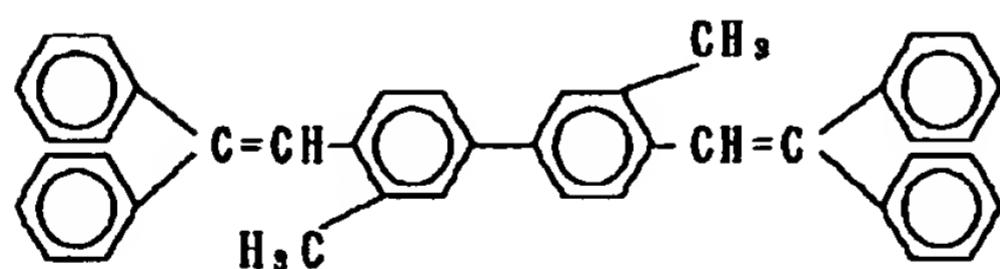
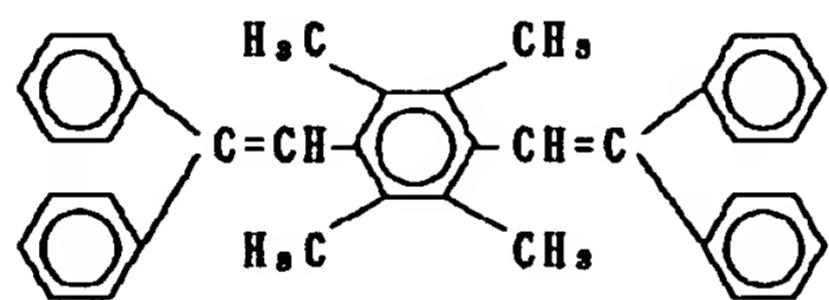
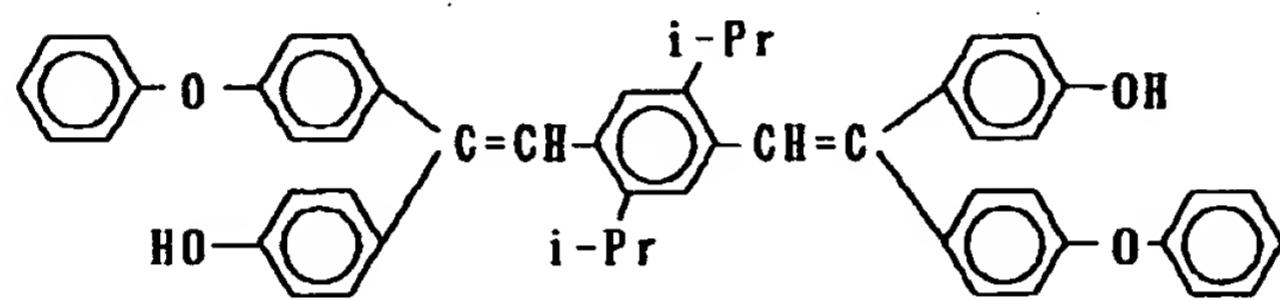
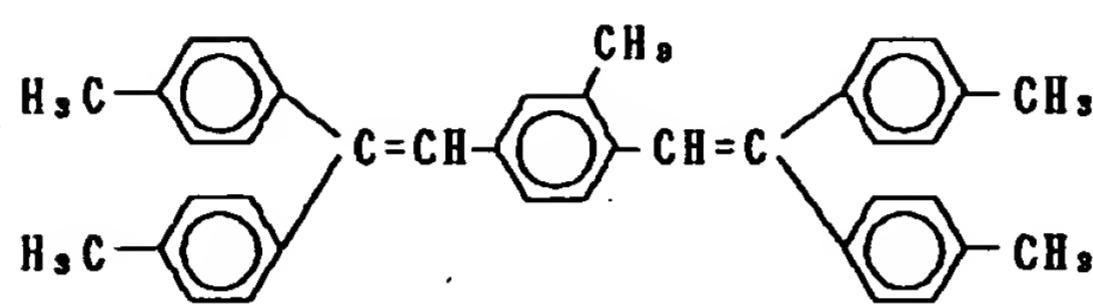
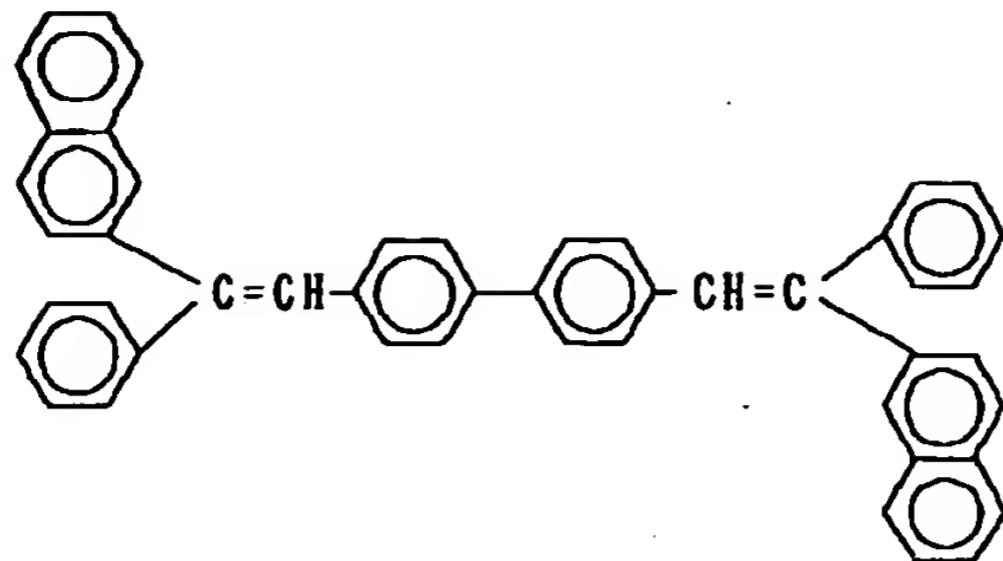
 $t-Bu$: t - プチル基, 以下同様

【0023】

* * 【化12】

21

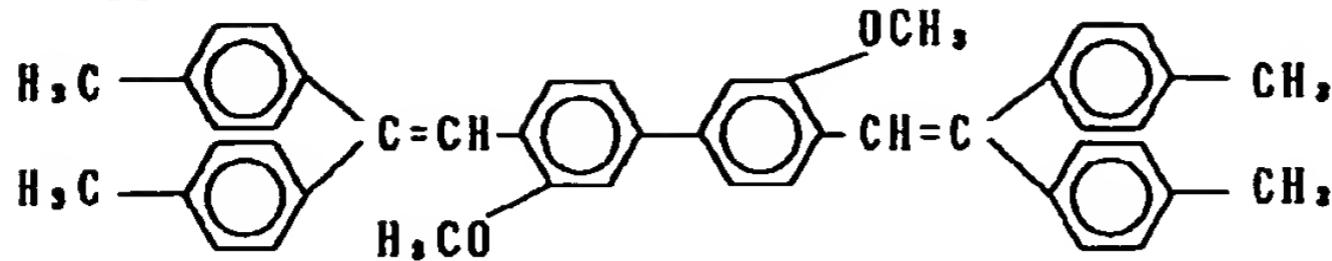
22



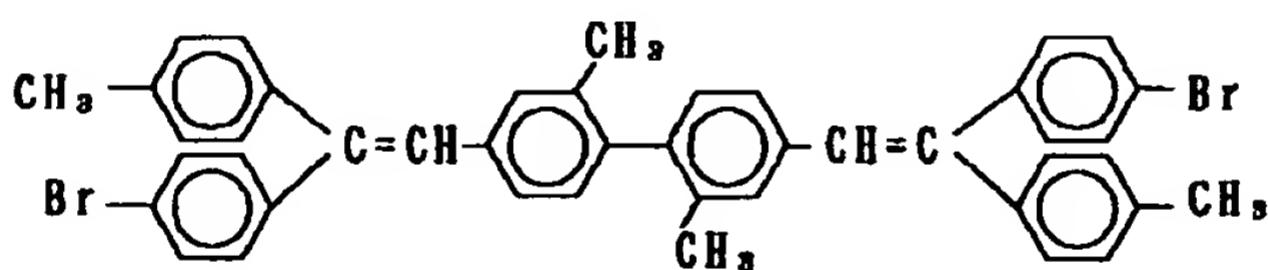
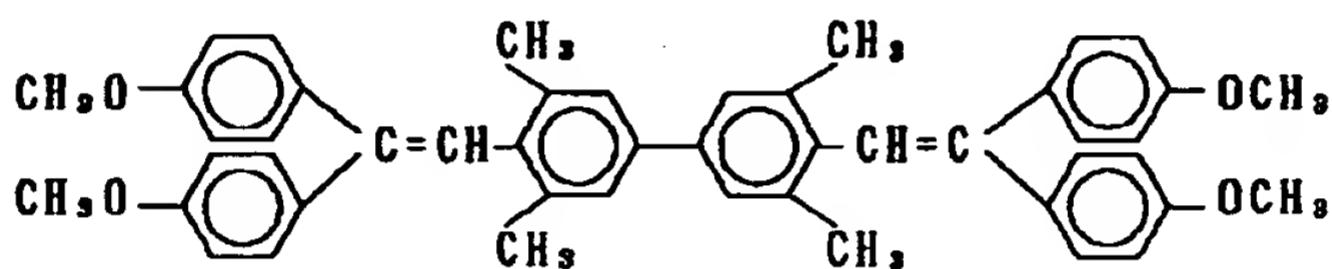
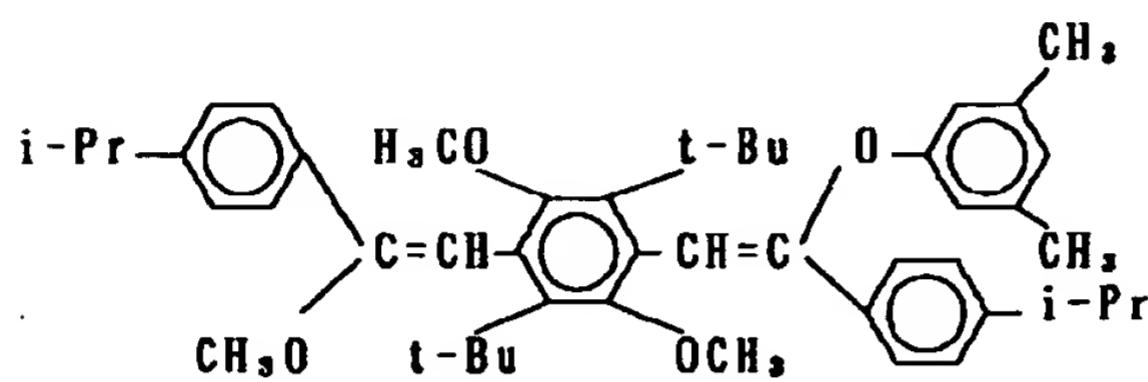
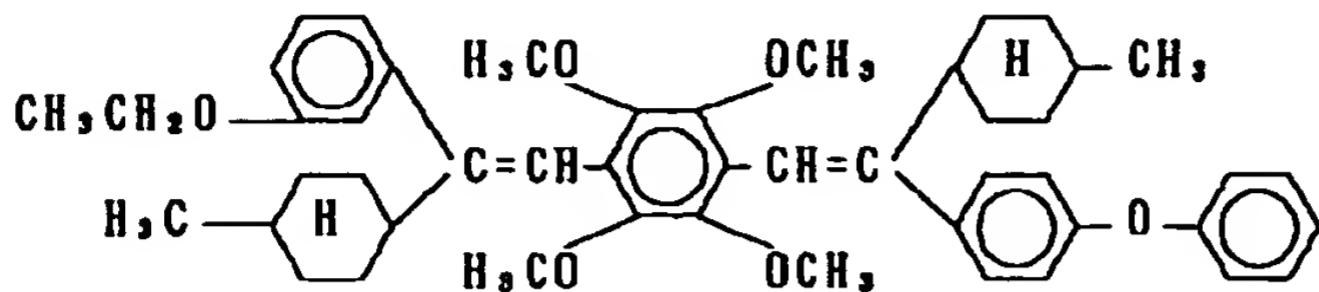
【0024】

* * 【化13】

23



24

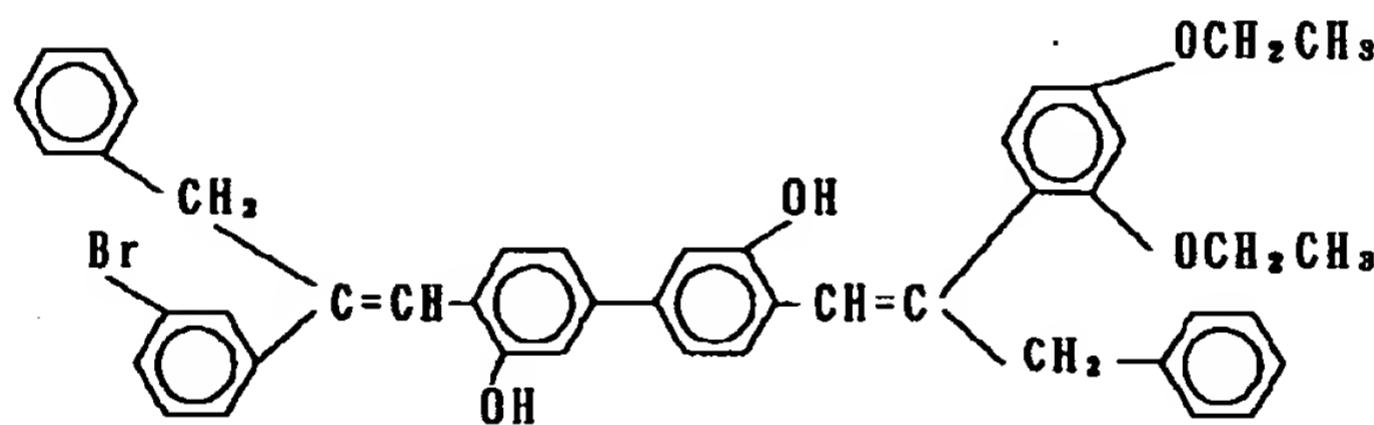
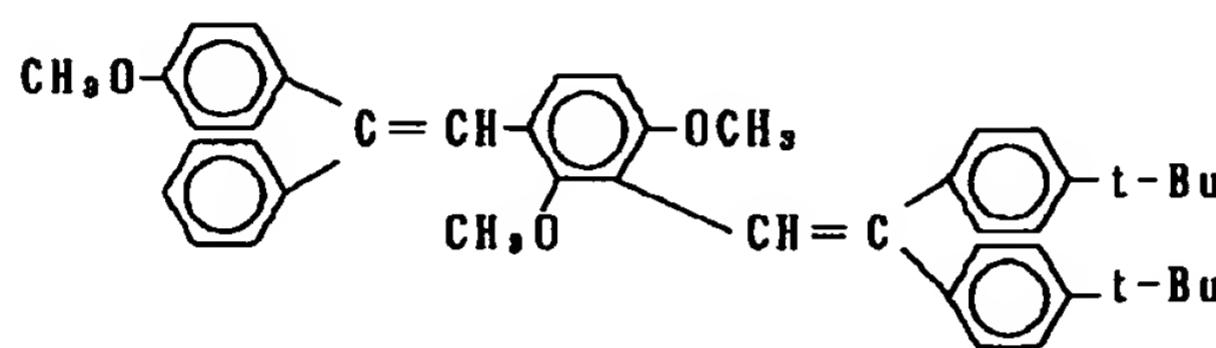
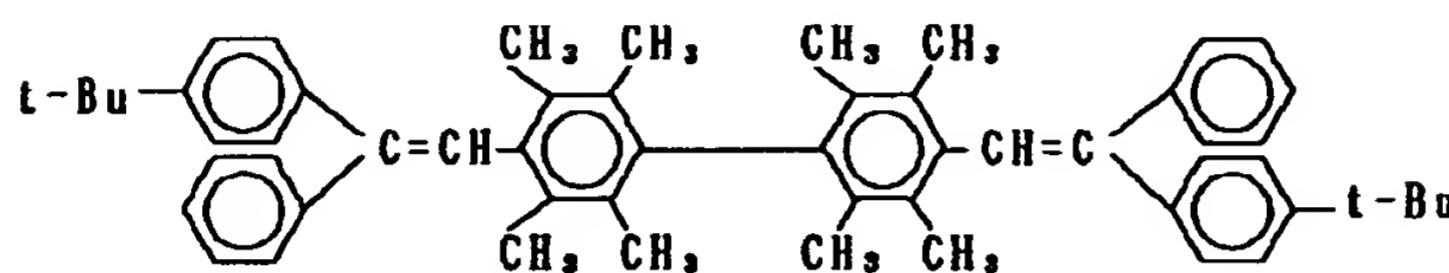
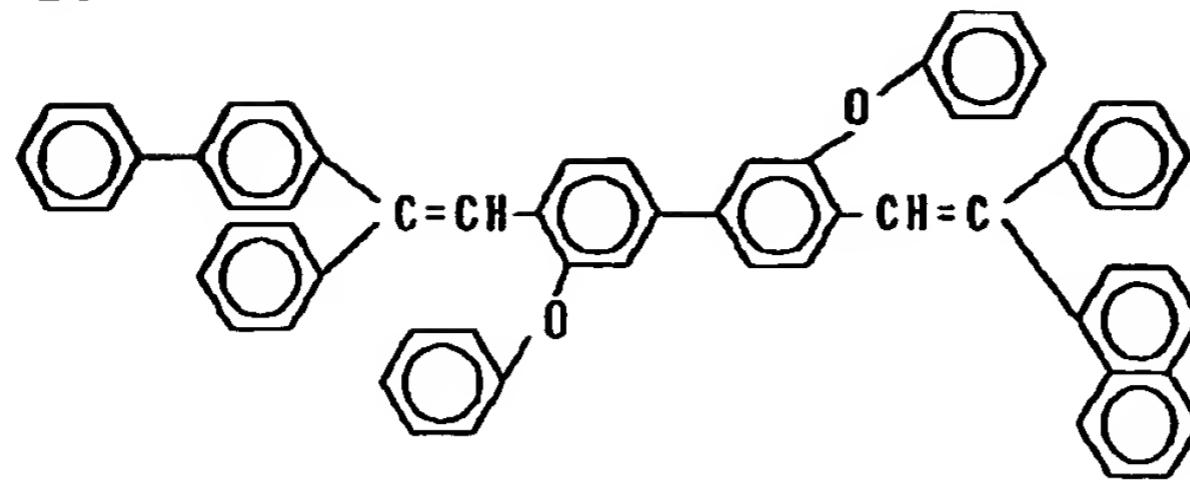


【0025】

30【化14】

25

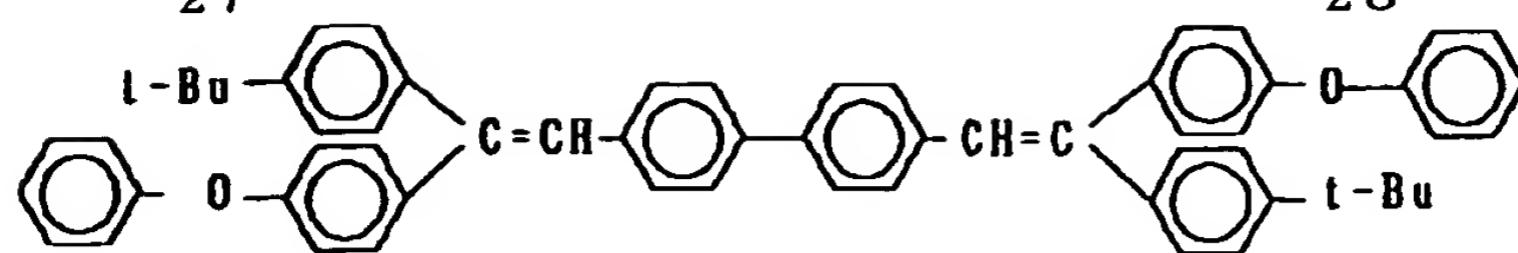
26



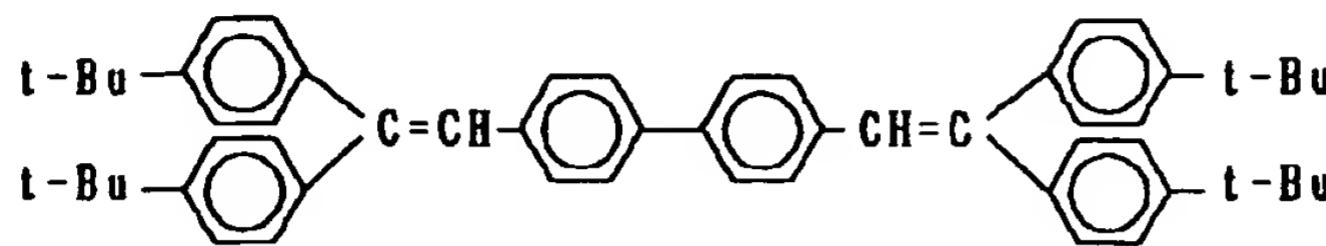
【0026】

* * 【化15】

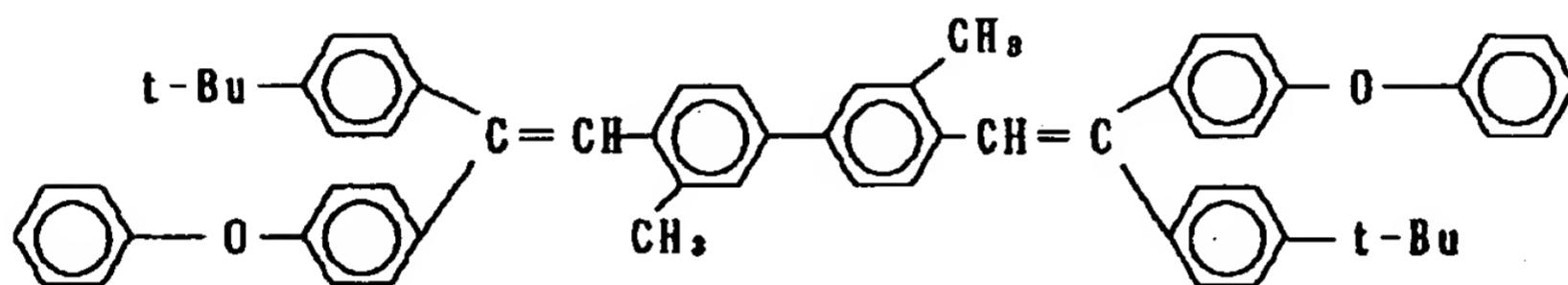
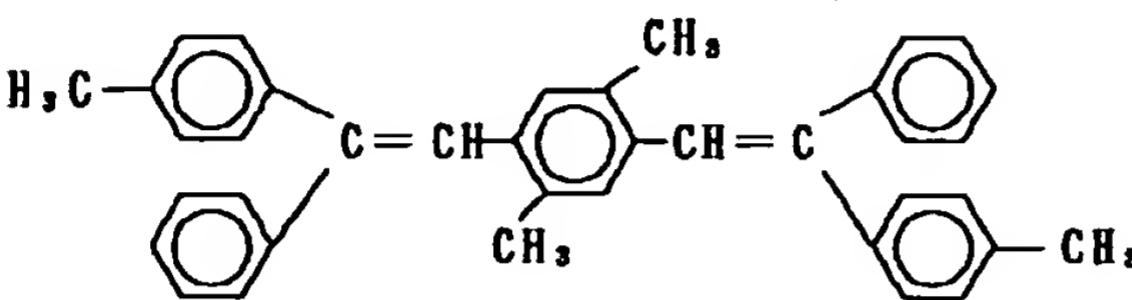
27



28



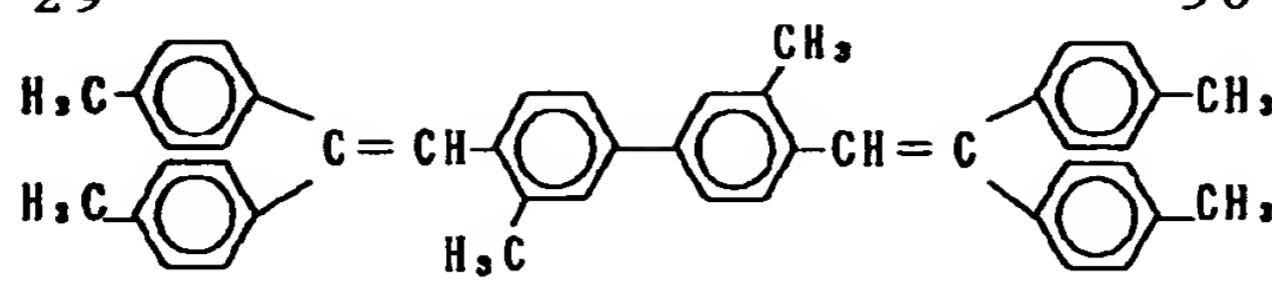
H, C



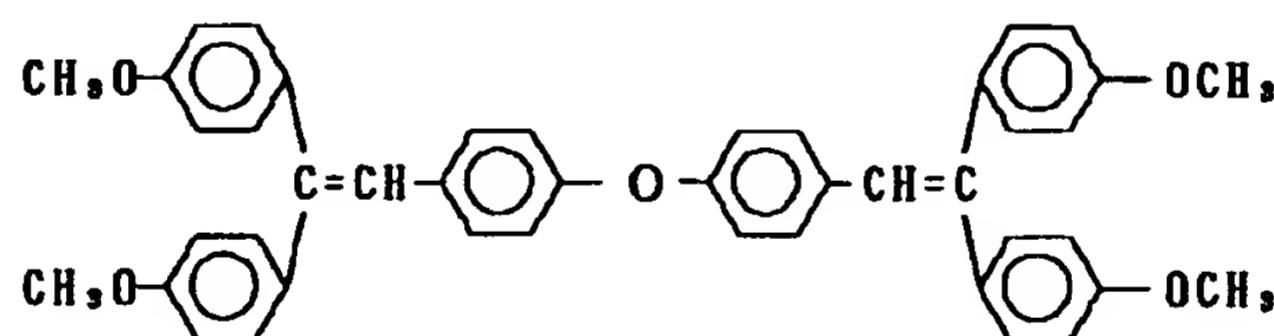
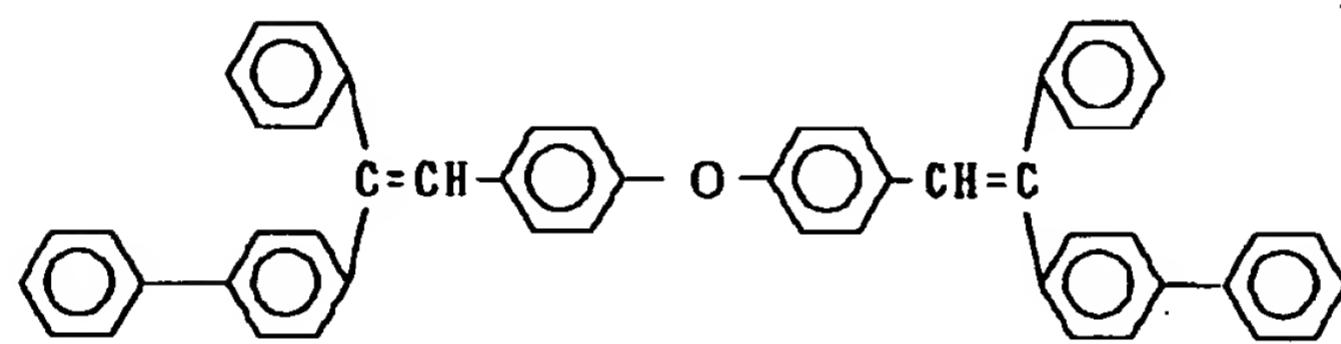
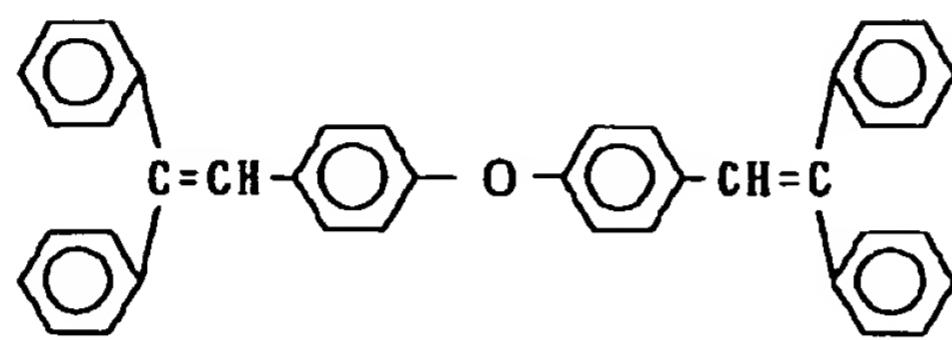
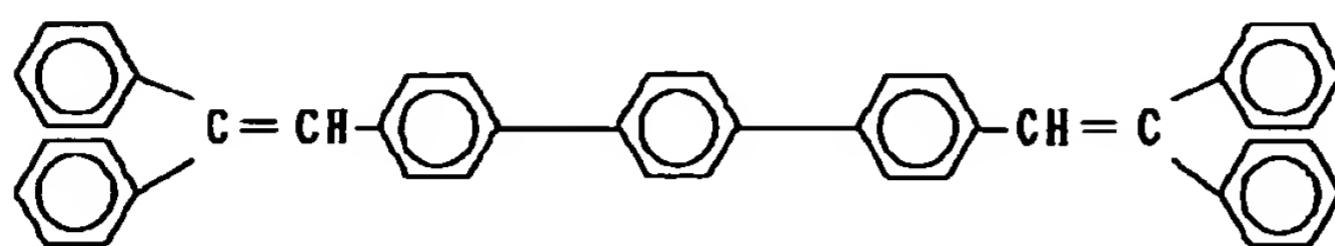
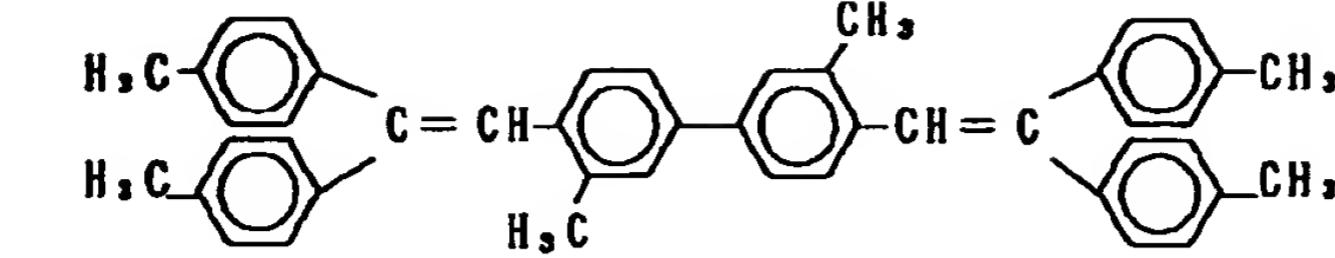
【0027】

* * 【化16】

29



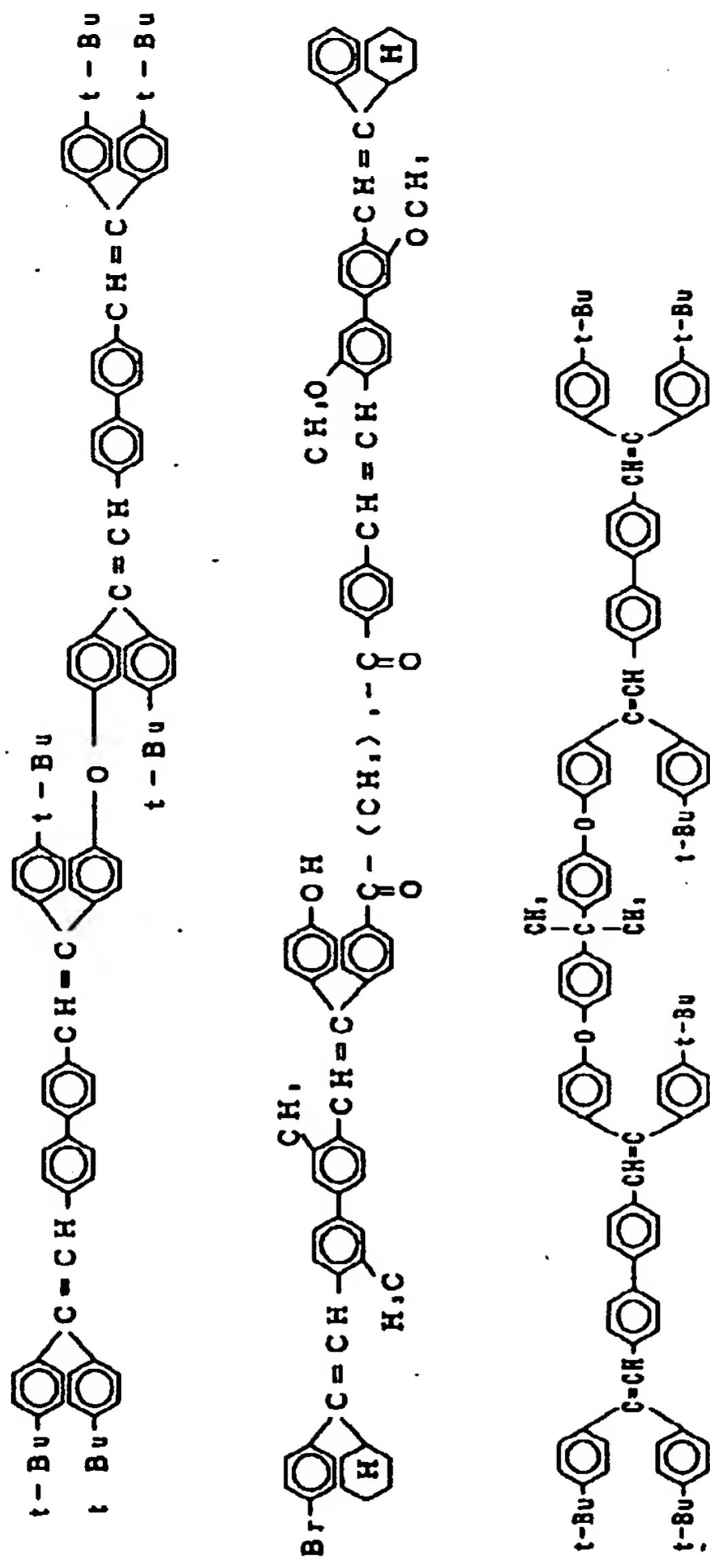
30



【0028】

* * 【化17】

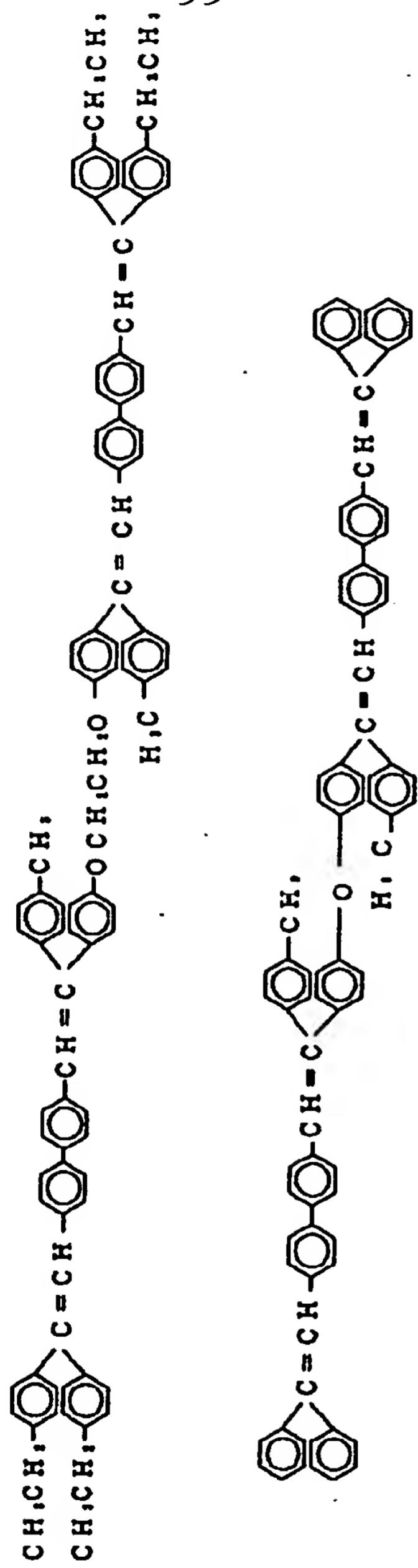
31



【0029】

【化18】

33



34

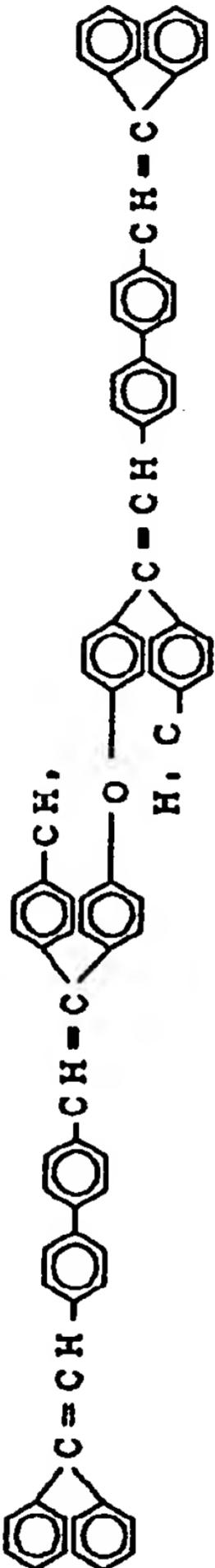
【0030】などである。他の有機化合物としては、
 【0031】
 【化19】

10

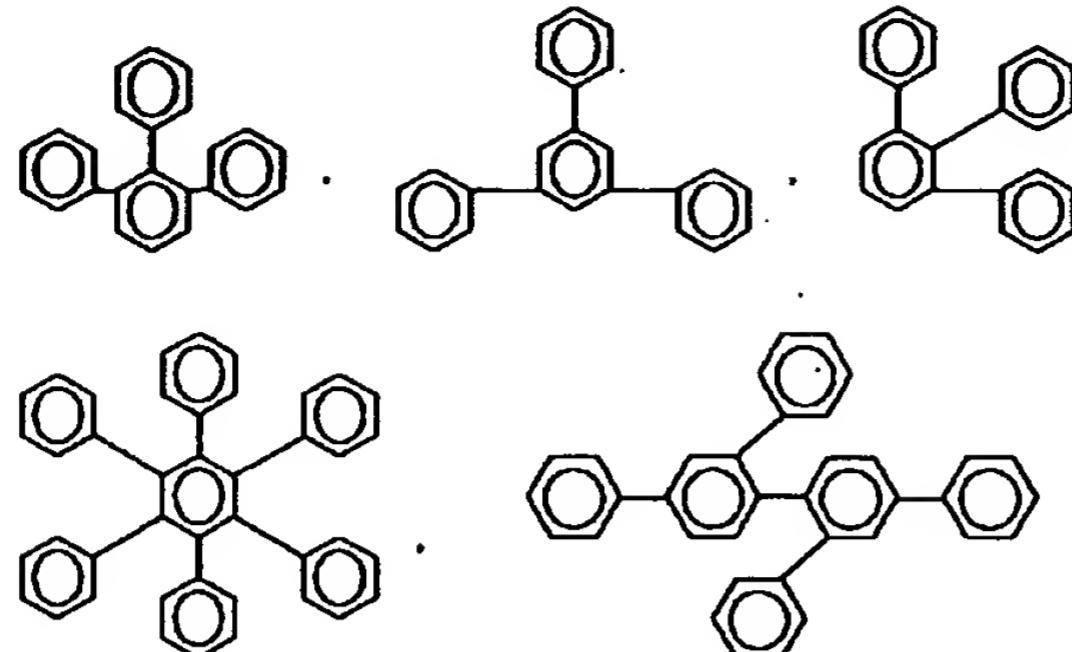
20

30

40



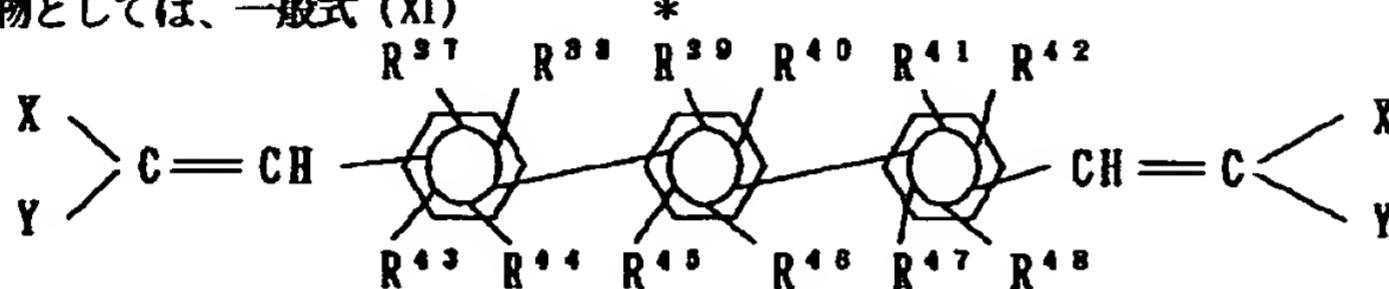
35



36

【0032】なども挙げられる。また、特願平5-17
0354号明細書に記載されている上記第一発光層の蛍
光条件を満たす化合物としては、一般式(XI)

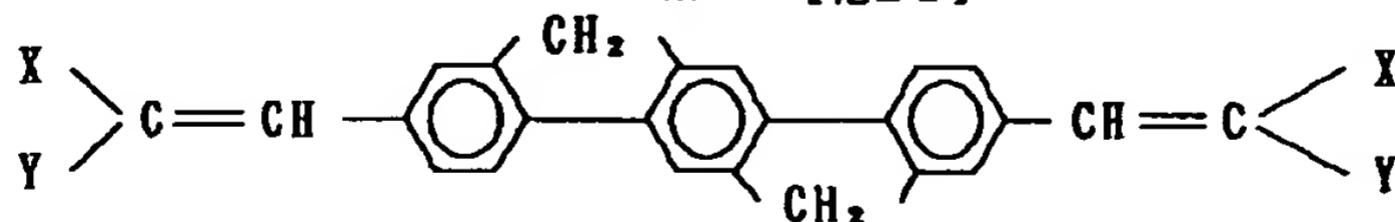
*【0033】
【化20】



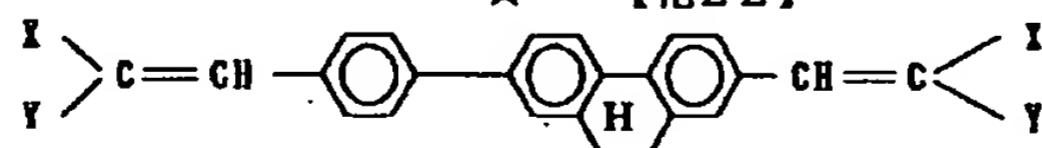
【0034】〔式中、R³⁷～R⁴⁸は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。但し、R³⁷～R⁴⁸のうち少なくとも1つは炭素数1～6のアルキル基である。また、R³⁸とR³⁹、R⁴⁰とR⁴¹、R⁴⁴とR⁴⁵、R⁴⁶とR⁴⁷は、互いに結合して飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。X及びYはそれぞれ独立に置換又は無置換の炭素数6～20のアリール基を示す。XとYは置換基と結合して置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の五員環あるいは六員環を形成してもよい。ここで、置換基としては炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲン原子を示す。これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。〕で表されるターフェニレン誘導体のスチリル化合物を挙げることができる。

20※【0035】ここで、一般式(XI)において、R³⁷～R⁴⁸は、それぞれ独立に水素原子あるいはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、t-ペニチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基を示す。但し、R³⁷～R⁴⁸のうち少なくとも1つは炭素数1～6のアルキル基であり、特にメチル基又はエチル基が好ましい。また、R³⁸とR³⁹、R⁴⁰とR⁴¹、R⁴⁴とR⁴⁵、R⁴⁶とR⁴⁷は、互いに結合して飽和もしくは不飽和の五員環又は飽和もしくは不飽和の六員環を形成してもよい。飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を有するスチリル化合物の例としては、R³⁸とR³⁹、及びR⁴⁶とR⁴⁷が飽和五員環を形成する場合は、

【0036】
【化21】



【0037】などが挙げられ、R⁴⁶とR⁴⁷で飽和六員環を形成する場合には、

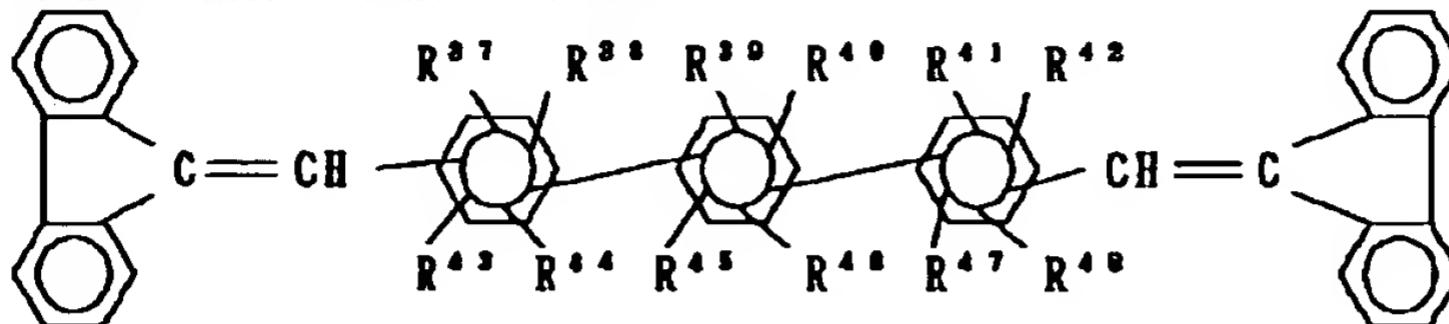


【0039】などが挙げられる。X及びYは、それぞれ独立に置換または無置換のフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラリル基、フェナントリル基、ビレニル基、ペリレニル基など炭素数6～20のアリール基を示す。ここで、置換基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピ

☆50 ル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、t-ペニチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ

37

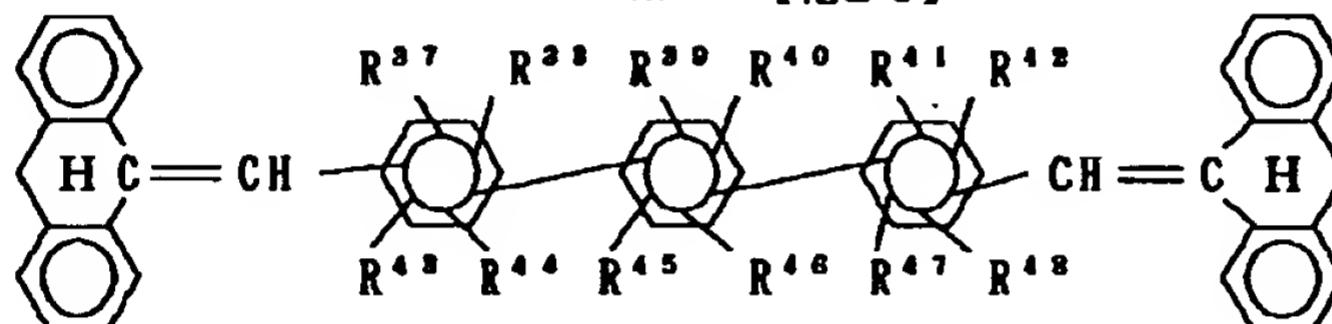
基、イソペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基、n-ヘキシリルオキシ基などの炭素数1~6のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基など炭素数6~18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲン原子が挙げられる。これらの置換基は単一でも複数置換されていてよい。また、XとYは置換基と結合して置換もしくは無置*



【0041】などが挙げられ、XとYが飽和六員環形成する場合は、

* 【0042】

* 【化24】



【0043】などが挙げられる。

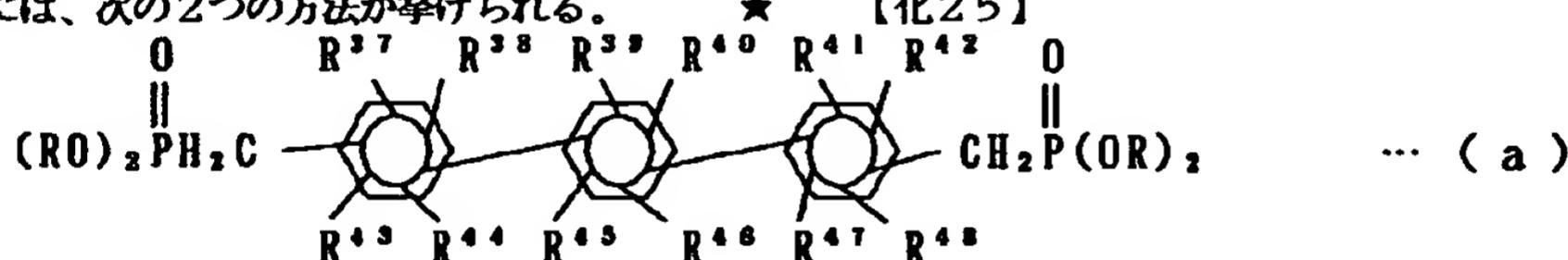
★方法1

一般式(a)

【0045】

【0044】上記一般式(XI)で表されるスチリル化合物

物は、種々の公知の方法によって製造することができる。具体的には、次の2つの方法が挙げられる。



【0046】〔式中、Rは炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基を示し、R37~R48は前記と同じである。〕で表されるホスホン酸エステルと、一般式(b)

☆【0048】〔式中、X、Yは前記と同じである。〕で表されるカルボニル化合物を塩基存在下で縮合する方法(Wittig反応又はWittig-Horner反応)により合成することができる。

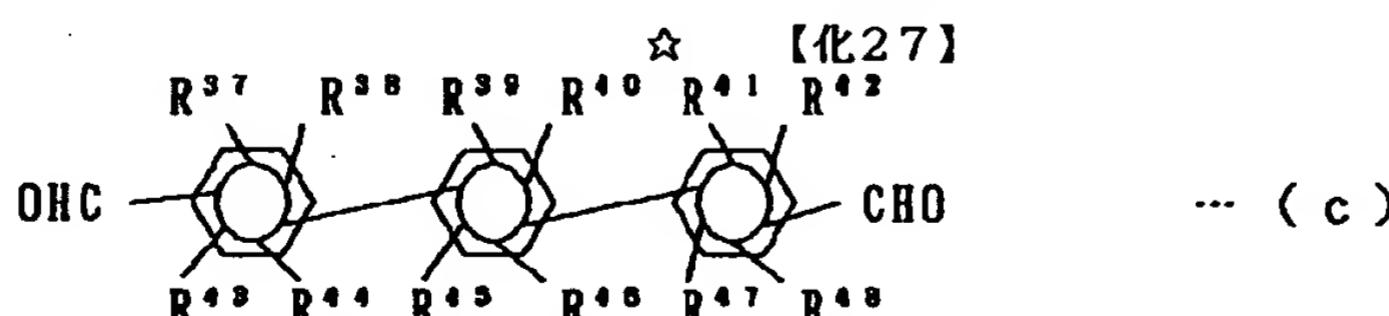
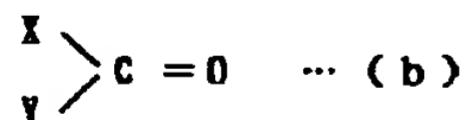
【0047】

方法2

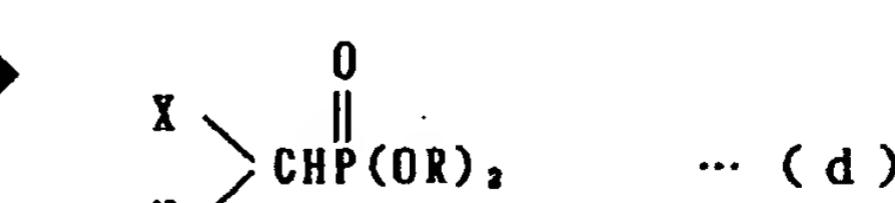
一般式(c)

【0049】

【化26】



【0050】〔式中、R37~R48は前記と同じである。〕で表されるジアルデヒド化合物と一般式(d)



【0051】

【0052】〔式中、R、X、Yは前記と同じである。〕で表されるホスホン酸エステルを塩基存在下で縮

合する方法(Wittig反応又はWittig-Ho

39

rner反応)により合成することができる。

【0053】この合成で用いる反応溶媒としては、炭化水素、アルコール類、エーテル類が好ましい。具体的には、メタノール；エタノール；イソプロパノール；ブタノール；2-メトキシエタノール；1, 2-ジメトキシエタン；ビス(2-メトキシエチル)エーテル；ジオキサン；テトラヒドロフラン；トルエン；キシレン；ジメチルスルホキシド；N, N-ジメチルホルムアミド；N-メチルピロリドン；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。特に、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシドが好適である。また、縮合剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリ*

40

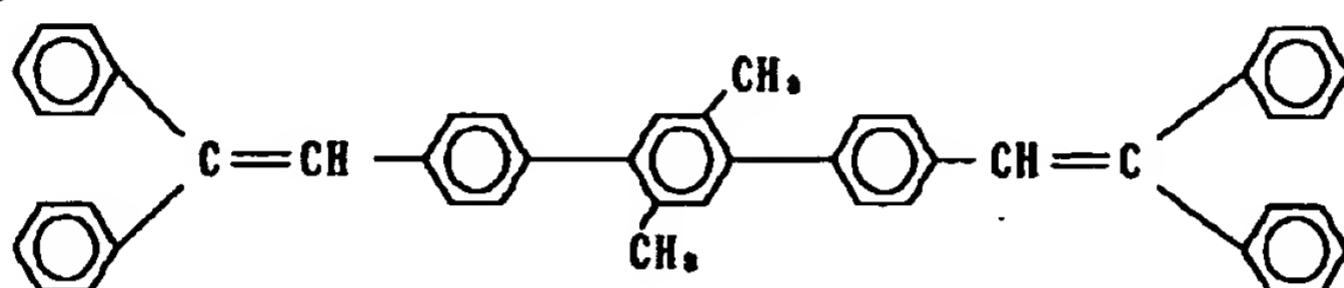
*ウムアミド、水素化ナトリウム、n-ブチルリチウム、ナトリウムメチラート、カリウム-t-ブトキシドなどが好ましく、特にn-ブチルリチウム、カリウム-t-ブトキシドが好ましい。反応温度は、用いる反応原料の種類などにより異なり、一義的に定めることはできないが、通常は0°C~約100°Cまでの広範囲を指定できる。特に好ましくは0°C~室温の範囲である。

【0054】以下に、本発明で用いられる上記スチリル化合物の具体例(1)~(26)を挙げるが、本発明は10それらに限定されるものではない。

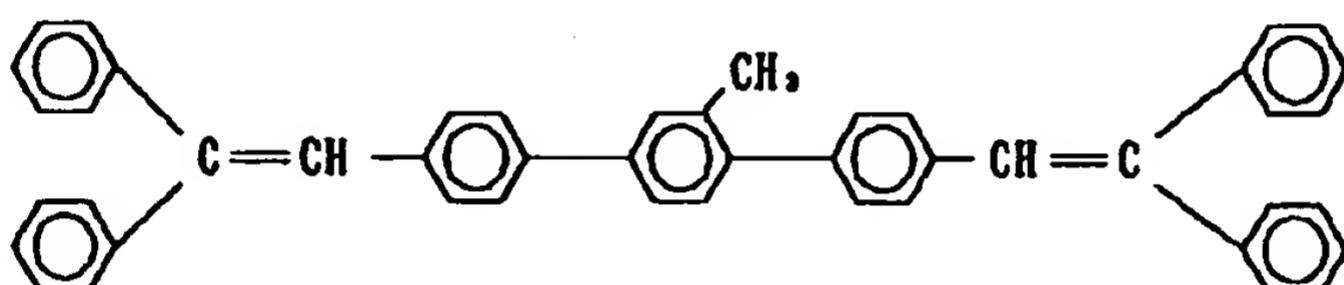
【0055】

【化29】

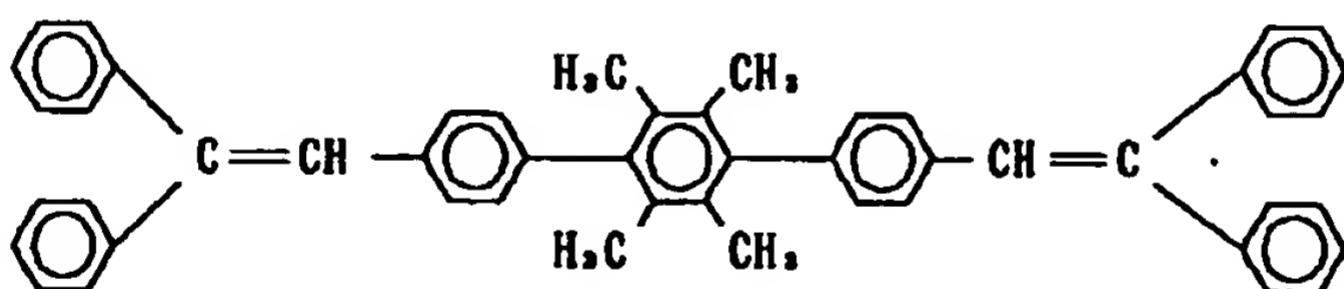
(1)



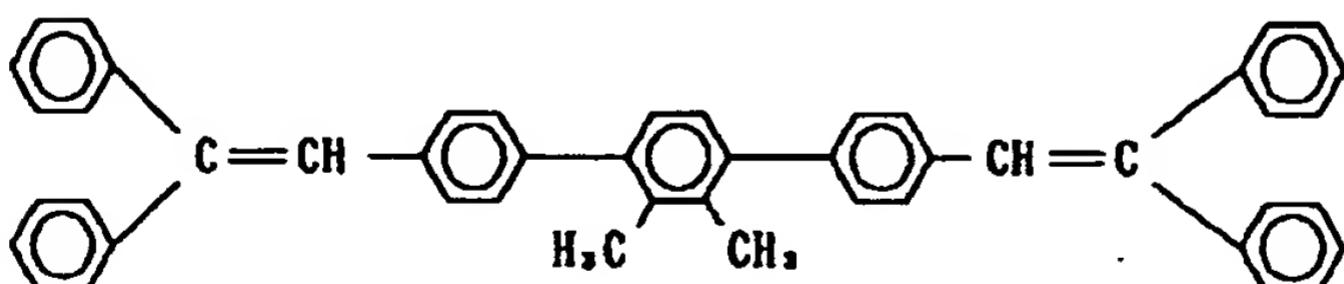
(2)



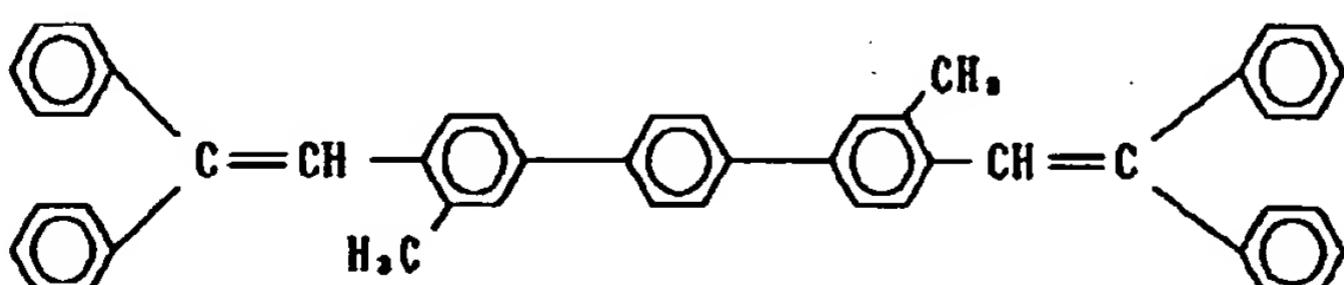
(3)



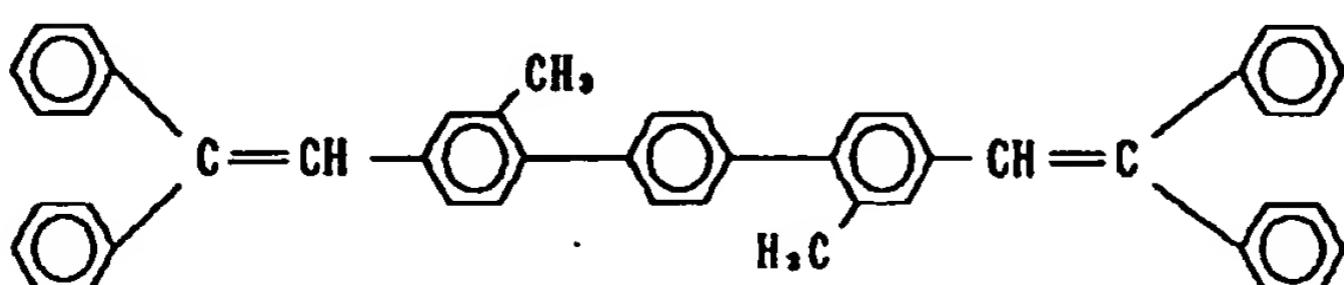
(4)



(5)



(6)



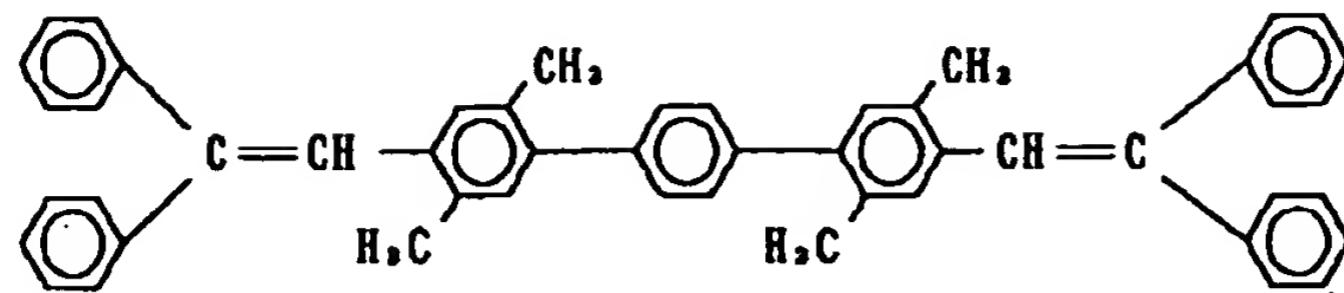
41

42

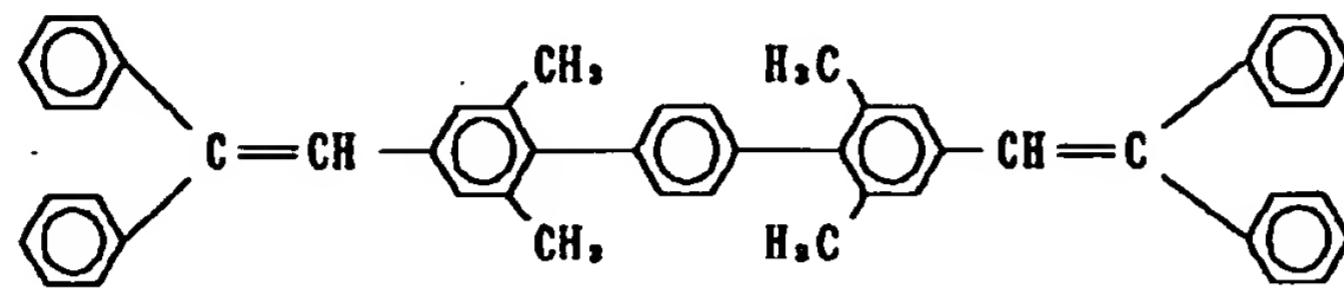
【0056】

* * 【化30】

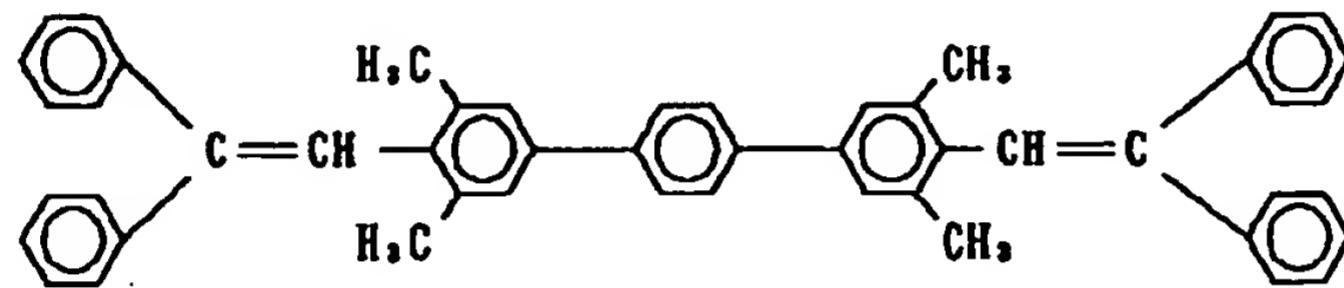
(7)



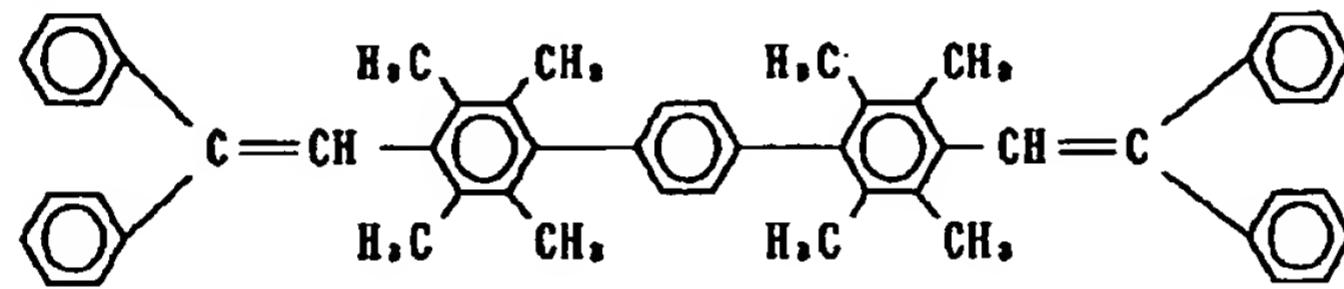
(8)



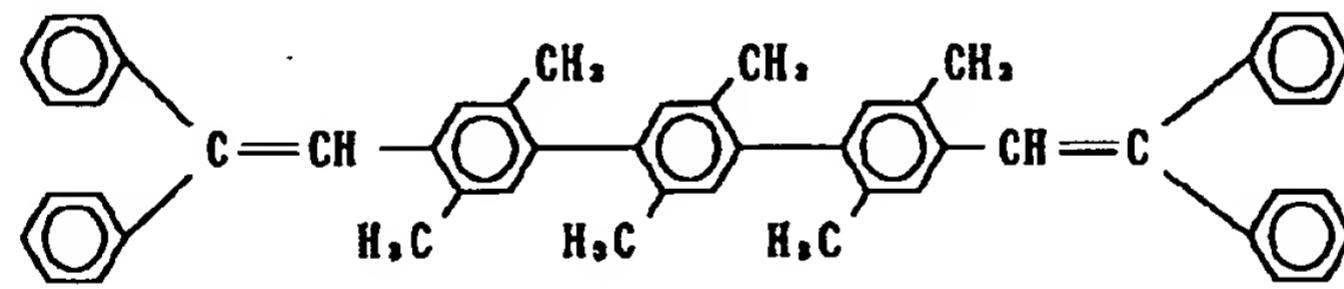
(9)



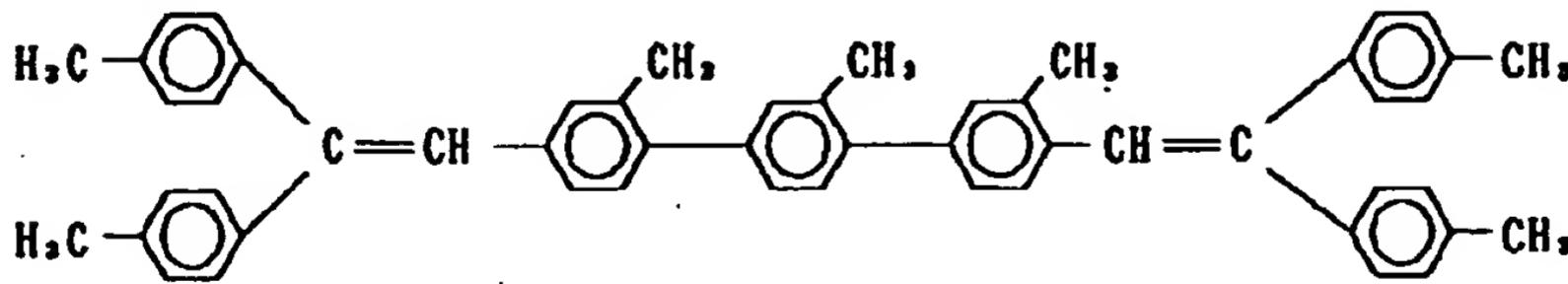
(10)



(11)

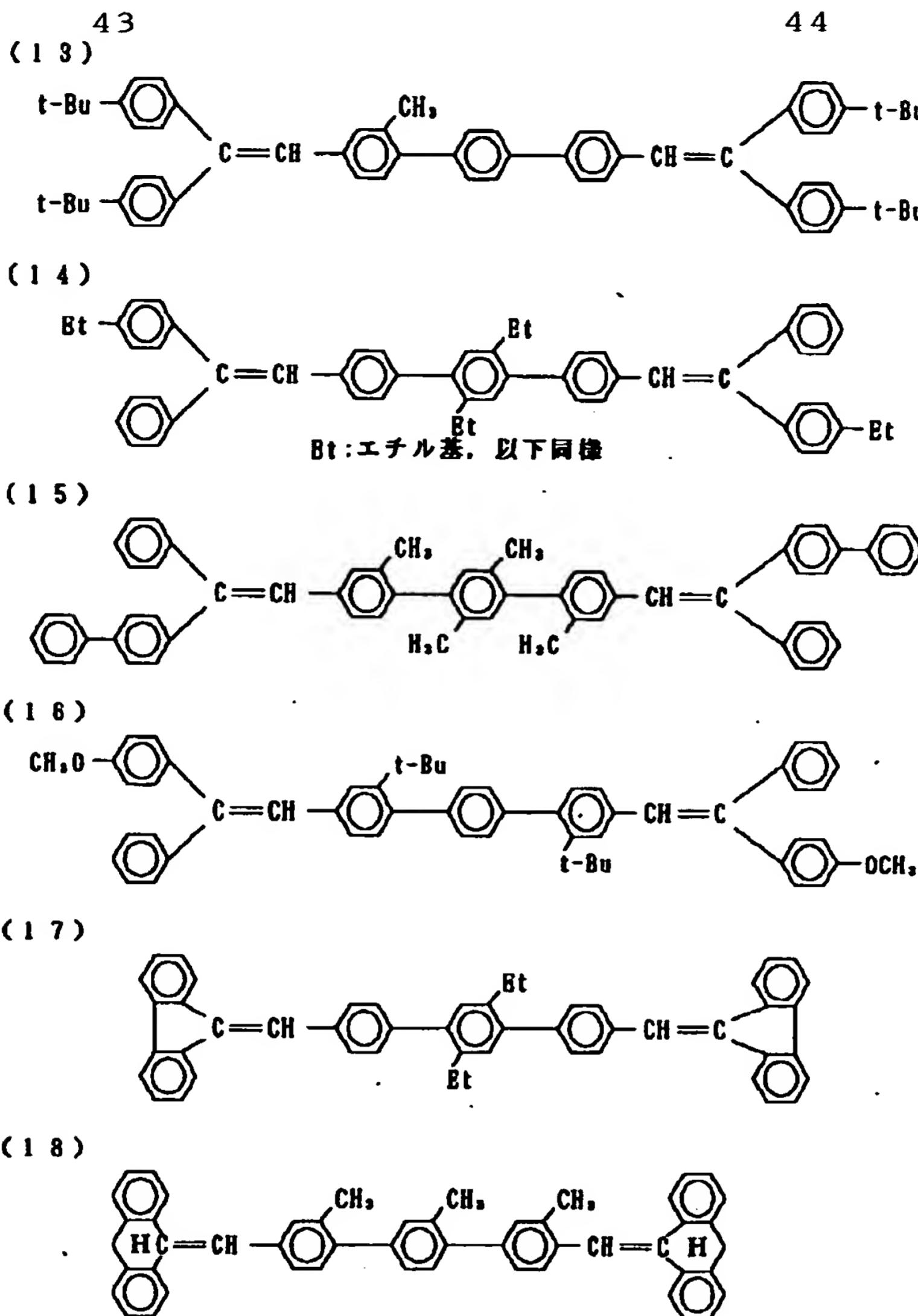


(12)



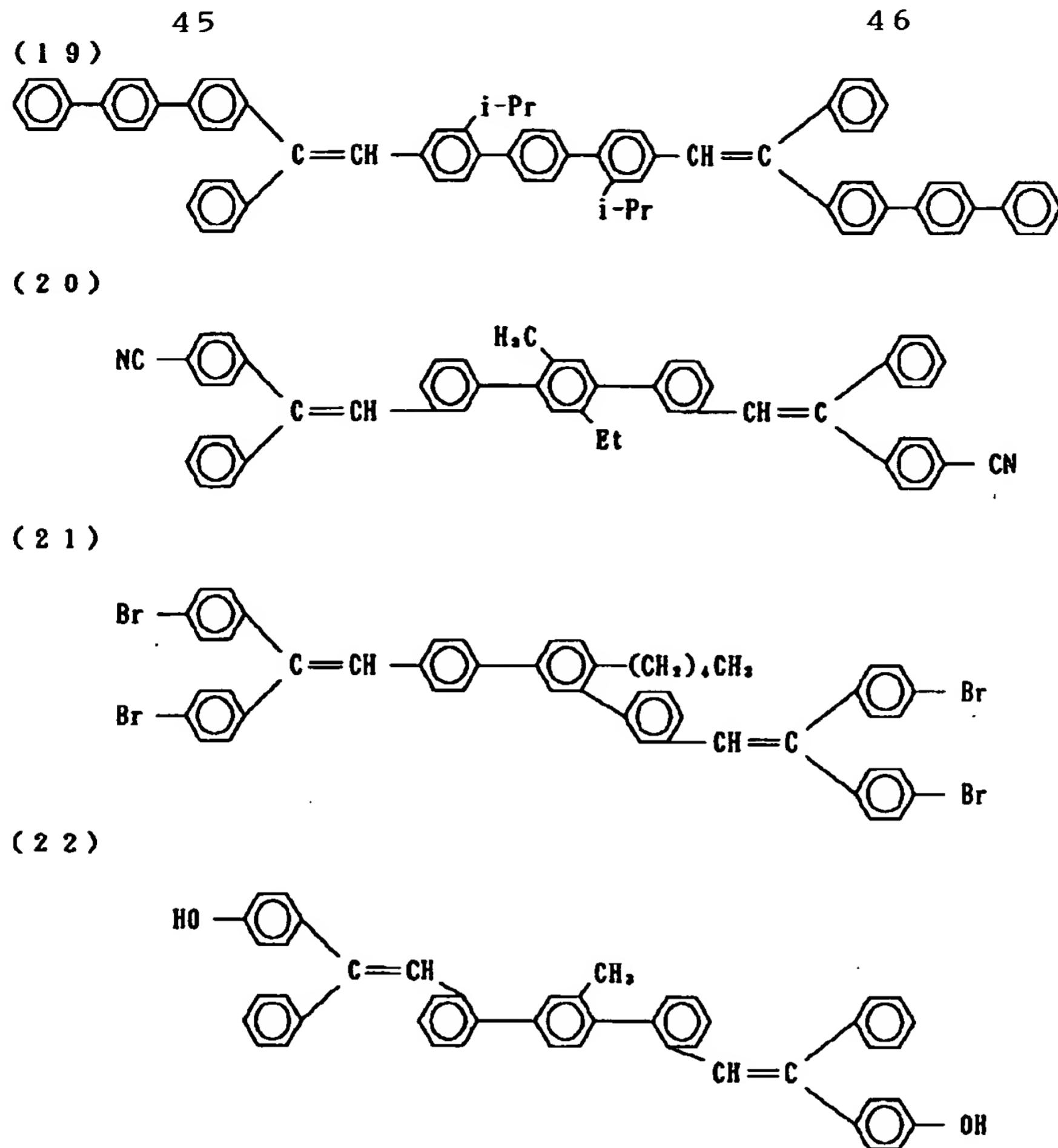
【0057】

40【化31】



【0058】

* * 【化32】

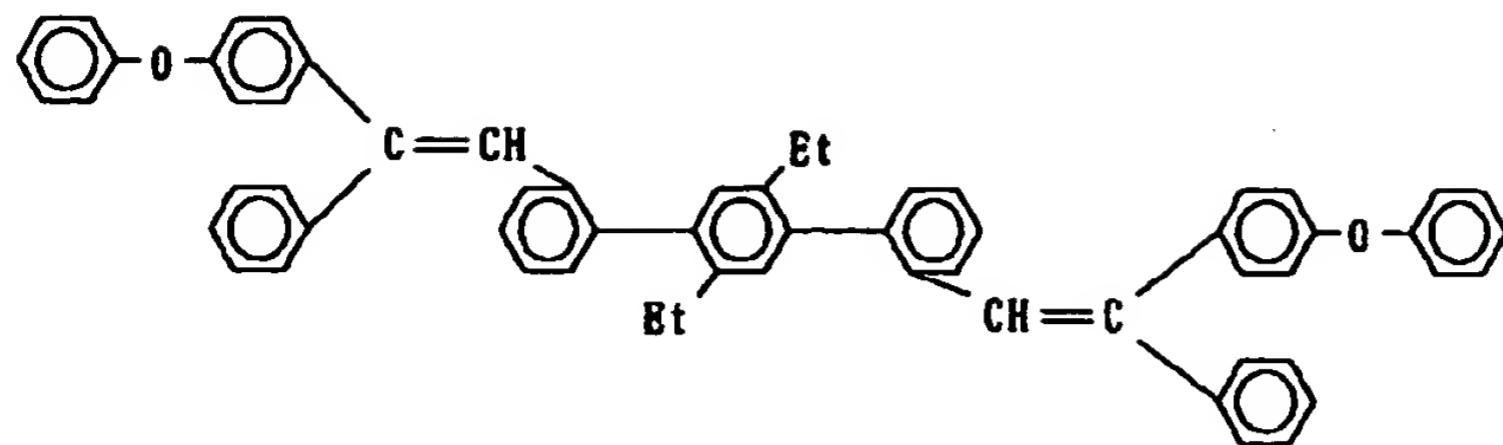


【0059】

* * 【化33】

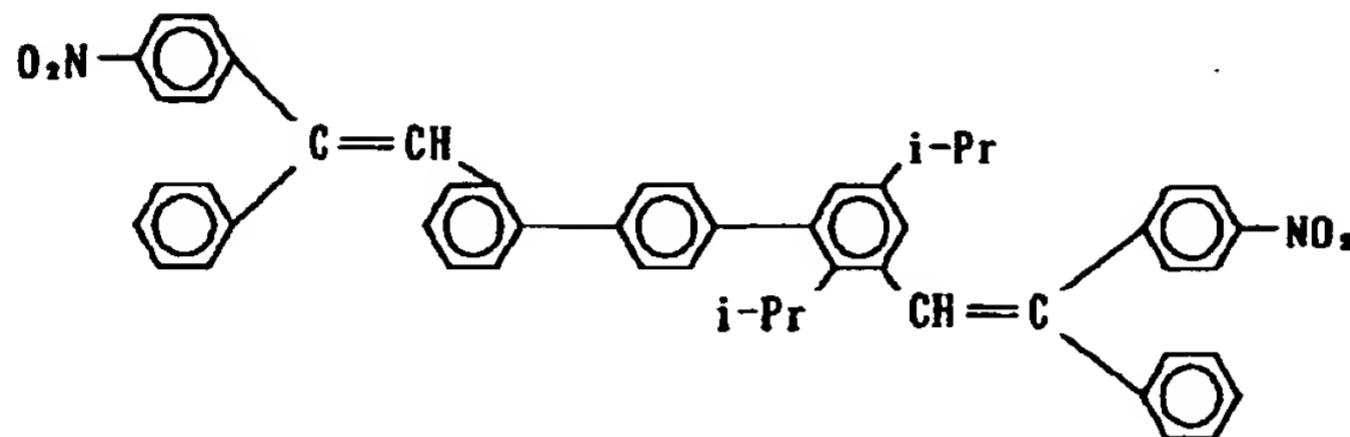
47

(23)

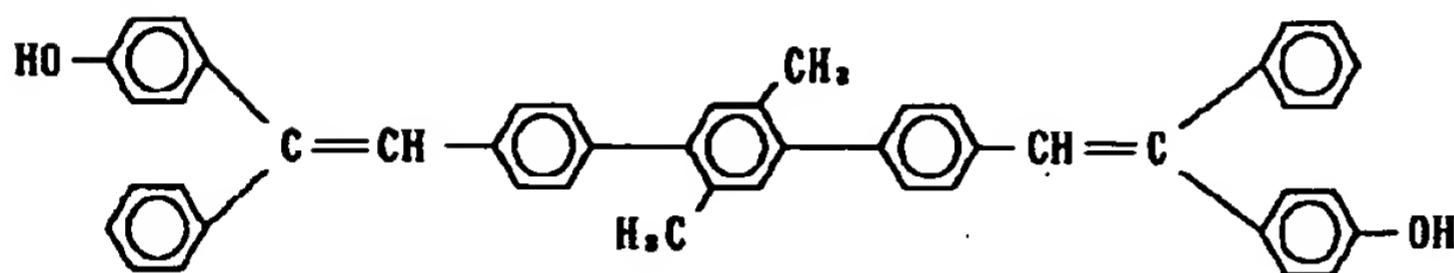


48

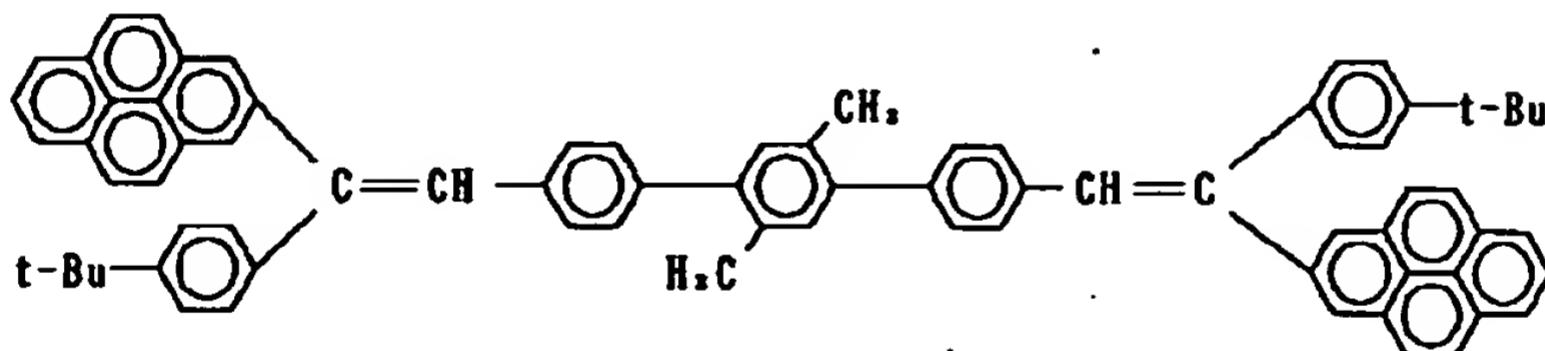
(24)



(25)



(26)

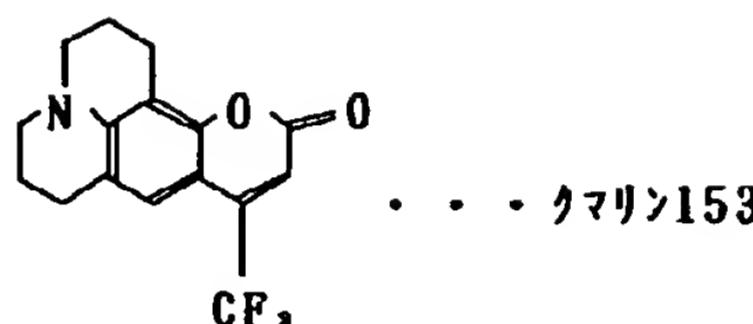
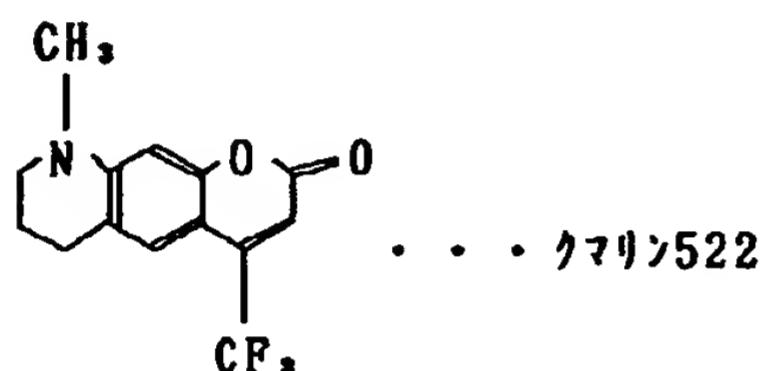
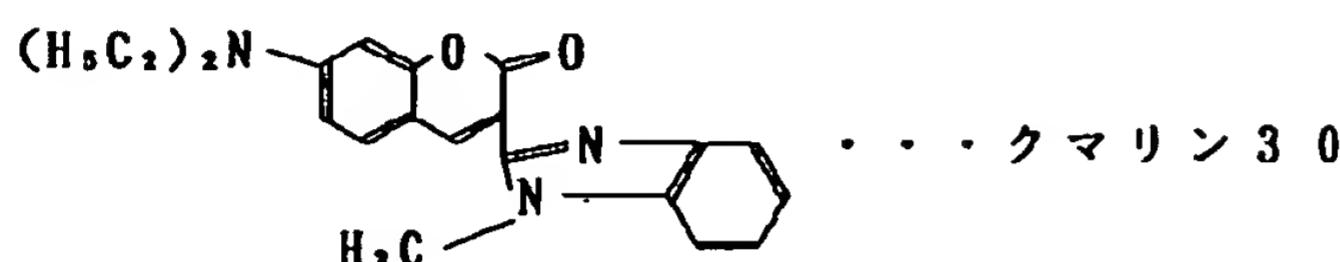
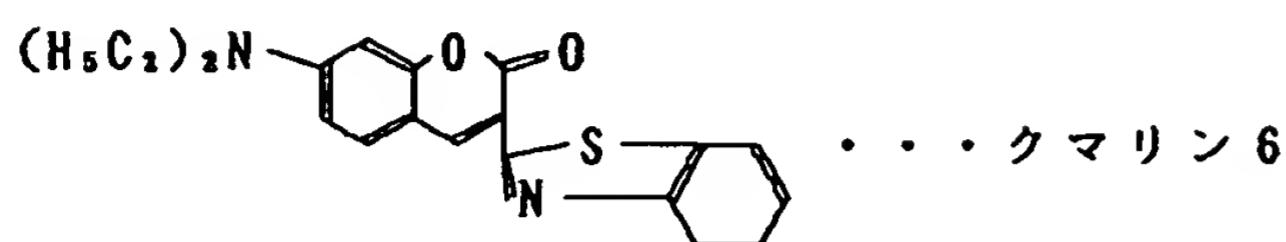
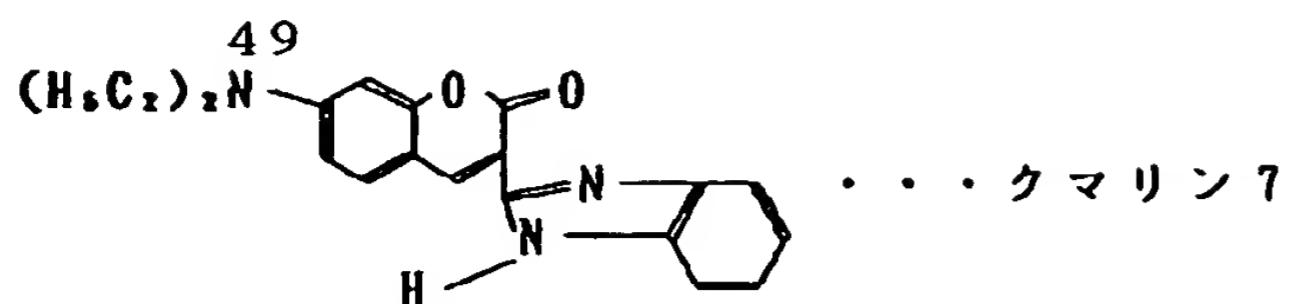


【0060】一方、第二発光層に用いられる、固体状態の蛍光ピーク波長が480 nm以上580 nm未満である有機化合物については、特に制限はなく、例えばヨーロッパ公開特許第0281381号公報に記載されてい*

*るレーザー色素として用いられるクマリン誘導体が挙げられる。具体的には、

【0061】

【化34】

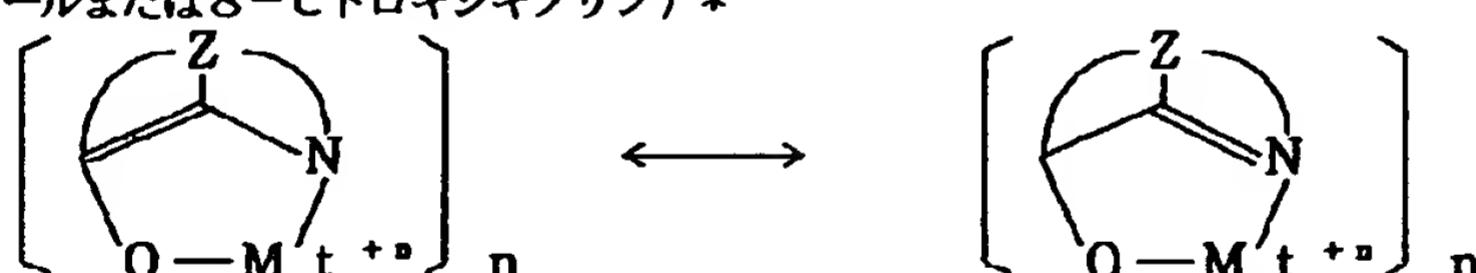


【0062】などである。さらに、特開平3-231970号公報あるいは特願平2-279304号明細書に記載されている有機化合物中で上記第二発光層の蛍光条件を満足するものが挙げられる。さらに、好ましいものとして、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体を挙げることができる。具体的には、オキシン（一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン）*

*のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物である。このような化合物は高水準の性能を示し、容易に薄膜形態に成形される。オキシノイド化合物の例は下記構造式を満たすものである。

【0063】

【化35】



【0064】〔式中、Mtは金属を表し、nは1~3の整数であり、且つ、Zはその各々の位置が独立であって、少なくとも2以上の縮合芳香族環を完成させるために必要な原子を示す。〕ここで、Mtで表される金属は、一価、二価又は三価の金属とができるものであり、例えりチウム、ナトリウムまたはカリウム等のアルカリ金属、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属、ホウ素又はアルミニウム等の土類金属である。一般に有用なキレート化合物であると知られている一価、二価または三価の金属はいずれも使用することができます。

【0065】また、Zは、少なくとも2以上の縮合芳香族環の一方がアゾールまたはアジンからなる複素環を形成させる原子を示す。ここで、もし必要であれば、上記縮合芳香族環に他の異なる環を付加することが可能である。また、機能上の改善が無いまま嵩ばった分子を付加※50

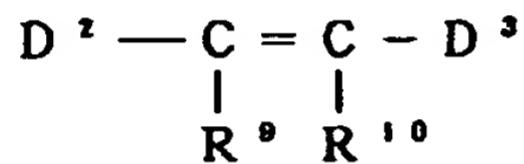
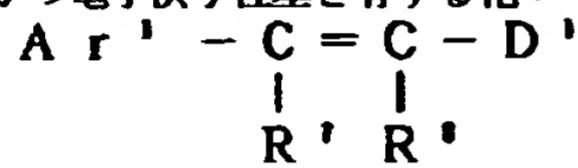
※することを回避するため、Zで示される原子の数は18以下に維持することが好ましい。

【0066】さらに、具体的にキレート化オキシノイド化合物を例示すると、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)亜鉛、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノールアルミニウム、トリス(5, 7-ジブロモ-8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウム、トリス

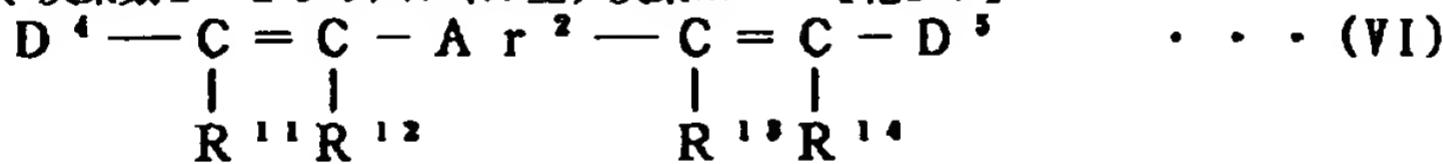
51

(7-プロピル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)ベリリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノール)ベリリウムなどがある。

【0067】本発明の白色有機EL素子においては、前記第一発光層及び/又は第二発光層に、特願平5-129438号明細書に記載されているスチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体及びトリスチリルアリーレン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種を含有させるのが好ましい。該スチルベン誘導体とは、少なくとも2つの芳香族環を有し、これら芳香族環をビニル基又は置換されたビニル基により結合して構成され、かつ上記芳香族環又はビニル基のいずれかに電子供与性基を有する化合物である。ジスチリルアリーレン誘導体とは、1つのアリーレン基に2つの芳香族環がビニル基又は置換ビニル基を介して結合し、かつ電子供与性基を有する化*



【0069】〔式中、 Ar^1 は炭素数6~20のアリール基を示す。 R^1 ~ R^{10} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数6~20のアリール基を示す。 D^1 ~ D^3 は、それぞれ独立に電子供与性基で置換された炭素数6~20のアリール基又は炭素数10~30の縮合多環族基を示す。ここで、 Ar^1 , R^1 ~ R^{10} は、それぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1~10のアルキル基、炭素※



【0071】〔式中、 Ar^2 および Ar^3 は、それぞれ独立に炭素数6~20のアリーレン基を示し、 Ar^4 は炭素数6~20のアリール基を示す。 R^{11} ~ R^{18} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数6~20のアリール基を示す。ここで、 Ar^2 ~ Ar^4 , R^{11} ~ R^{18} は、それ独立に無置換でもよいし、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数6~10のアラルキル基又★

52

*合物である。トリスチリルアリーレン誘導体とは、1つの3価の芳香族環基に3つの芳香族環がビニル基または置換ビニル基を介して結合し、かつ電子供与性基を有する化合物である。電子供与性基を分子骨格に有する前記誘導体において該電子供与性基とは、好ましくは炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基および炭素数1~30の炭化水素基を有するアミノ基を示す。上記誘導体において、特に好ましいものは下記一般式(IV)~(X)で表される化合物であり、(IV)及び(V)はスチルベン誘導体、(VI)及び(VII)はジスチリルアリーレン誘導体、(VIII)~(X)はトリスチリルアリーレン誘導体を表す。

【0068】

【化36】

... (IV)

... (V)

※数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数6~10のアラルキル基又は炭素数1~20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。また、この置換基が互いに結合し飽和もしくは不飽和の五員環ないし六員環を形成してもよい。】

【0070】

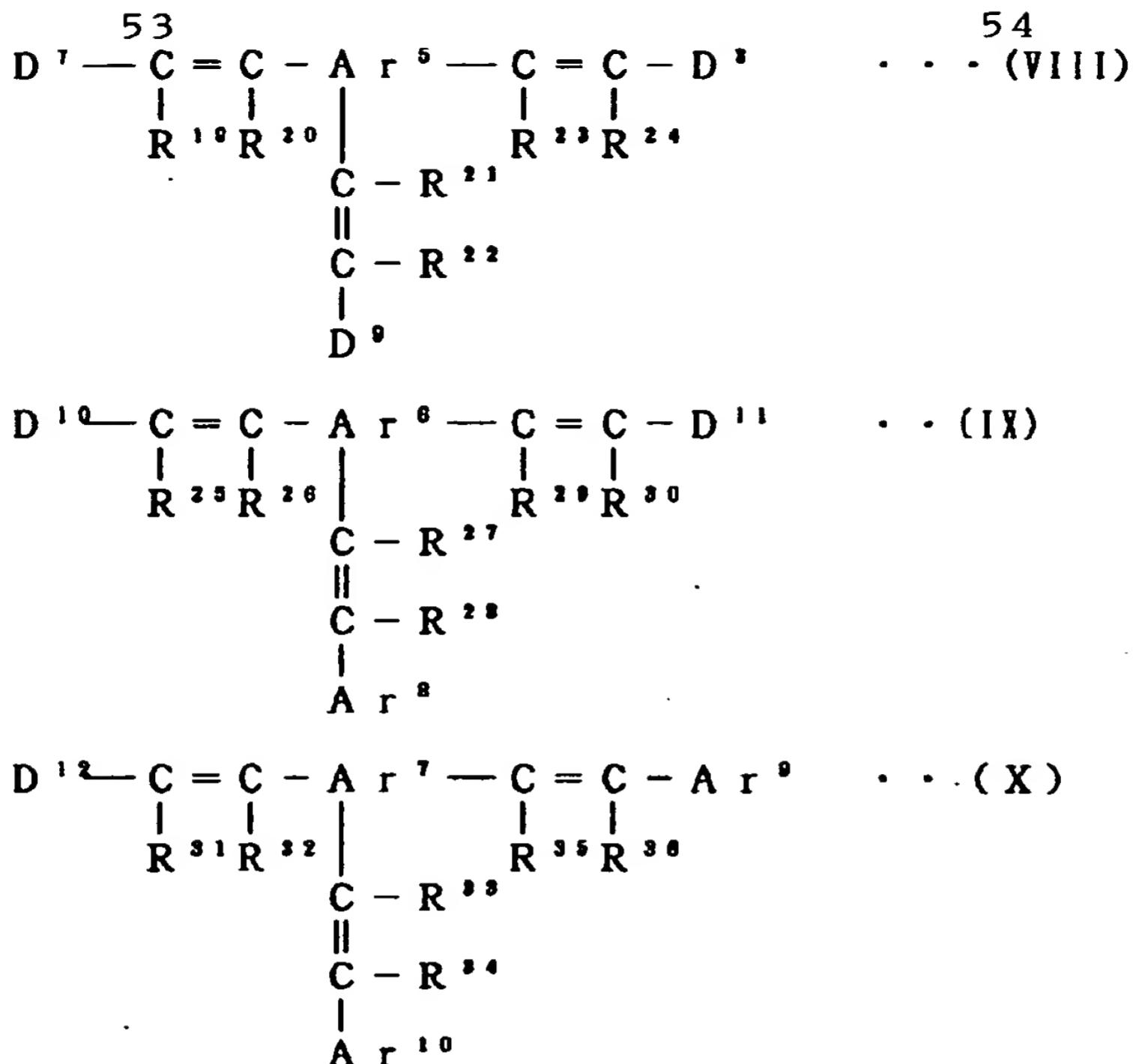
【化37】

... (VI)

★は炭素数1~20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。また、これらの置換基が互いに結合して飽和もしくは不飽和の五員環ないし六員環を形成してもよい。 D^4 ~ D^6 は、それぞれ独立に電子供与性基で置換された炭素数6~20のアリール基又は炭素数1~30の縮合多環族基を示す。】

【0072】

【化38】



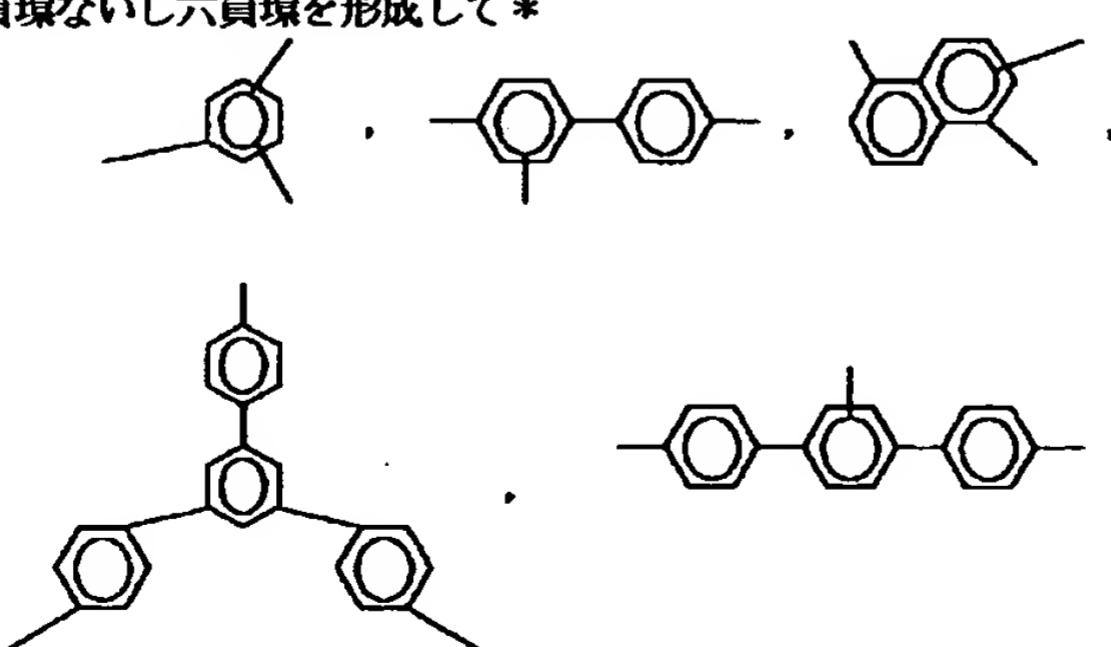
【0073】〔式中、 $A r^5 \sim A r^7$ は、それぞれ独立に炭素数6~24の3価の芳香族環基を示し、 $A r^8 \sim A r^{10}$ は、それぞれ独立に炭素数6~20のアリール基を示す。 $R^{19} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数6~20のアリール基を示す。 $D^7 \sim D^{12}$ は、それぞれ独立に電子供与性基で置換された炭素数6~20のアリール基又は炭素数10~30の縮合多環族基を示す。ここで、 $A r^5 \sim A r^7$, $R^{19} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアラルキル基、炭素数6~10のアリールアルキル基又は炭素数1~20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。また、これらの置換基が互いに結合し飽和もしくは不飽和の五員環ないし六員環を形成して*

*もよい。] 上記一般式 (IV) ~ (X) におけるアリール基としては、好ましくはフェニル基、ビフェニルイル基、ナフチル基、ピレニル基、ターフェニルイル基、アントラニル基、トリル基、キシリル基、スチルベニル基、チエニル基、ピチエニル基、チオフェン基、ピチオフェン基、ターチオフェン基などが挙げられる。アリレン基としては、好ましくはフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、ターフェニレン基、ピレニレン基、スチルベニレン基、チエニレン基、ピチエニレン基などが挙げられる。3価の芳香族環基とは、好ましくは

30

【0074】

【化39】



【0075】が挙げられる。また、上記置換基であるアリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、ビフェニ

ルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ピレニルオキシ基などが挙げられ、アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャルブチル基、ペンチル基、ヘキ

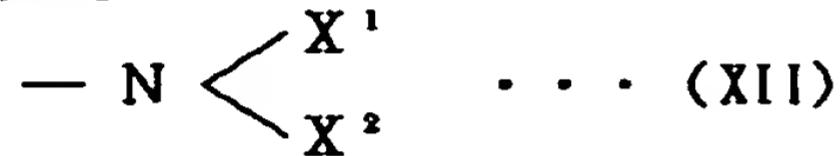
*50

55

シル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ターシャルブトキシ基、ペンチルオキシ基などが挙げられ、炭化水素基を有するアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジトリルアミノ基、エチルフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、フェニルビフェニルアミノ基などが挙げられる。前記一般式(IV)～(X)におけるD¹～D¹²は、電子供与性基で置換された炭素数1～20のアリール基、又は炭素数10～30の縮合多環族基である。ここで、電子供与性基とは、好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～30の炭化水素基を有するアミノ基が挙げられ、特に好ましくは炭素数1～30の炭化水素基を有するアミノ基が挙げられる。このアミノ基としては、一般式(XII)

【0076】

【化40】



【0077】〔式中、X¹及びX²は、それぞれ独立に炭素数6～20のアリール基、炭素数1～10のアルキ

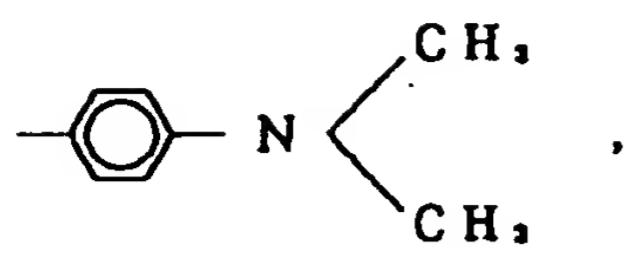
56

ル基又は炭素数6～20のアラルキル基を示し、互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成してもよい。また、X¹、X²には、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基、炭素数6～10のアリールオキシ基又は炭素数6～10のアルコキシ基が置換してもよい。さらに、一般式(XII)で表されるアミノ基に置換するアリール基としてのX¹とX²が互いに結合した含窒素芳香族環基となってもよい。〕で表されるものが挙げられる。上記電子供与性基としては、例えばフェニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基、ターフェニルイルオキシ基などのアリールオキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ターシャルブチルオキシ基、ペンチルオキシ基などのアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルメチルエチルアミノ基、ジトリルアミノ基、エチルフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、フェニルビフェニルアミノ基などの炭化水素基を有するアミノ基などが挙げられる。また、D¹～D¹²の具体例としては、

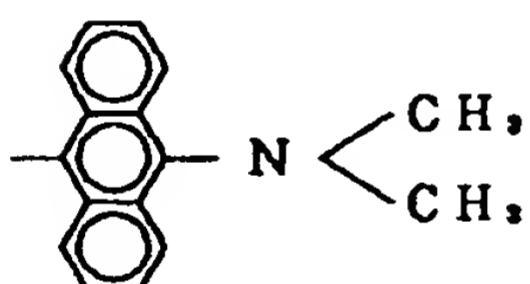
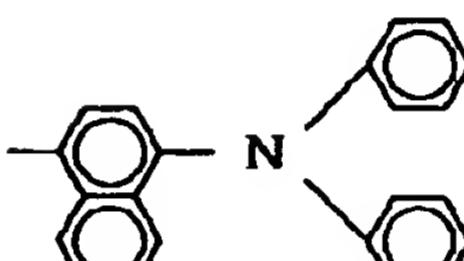
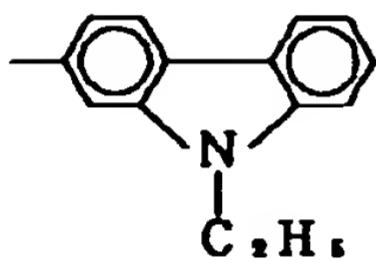
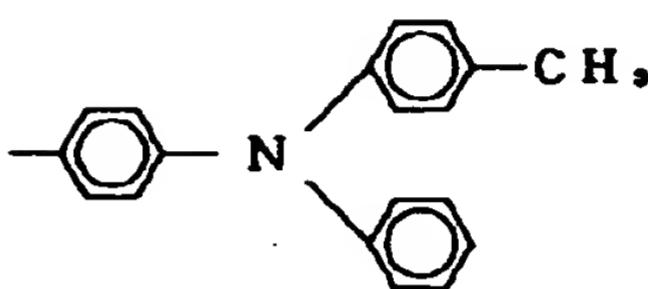
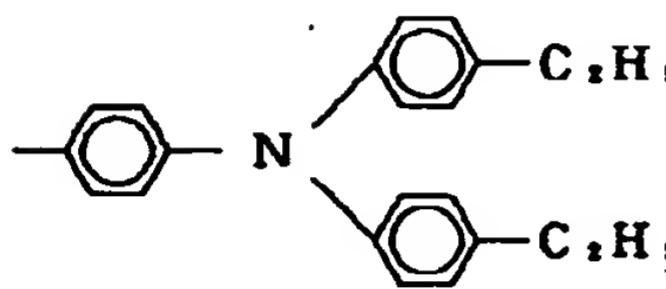
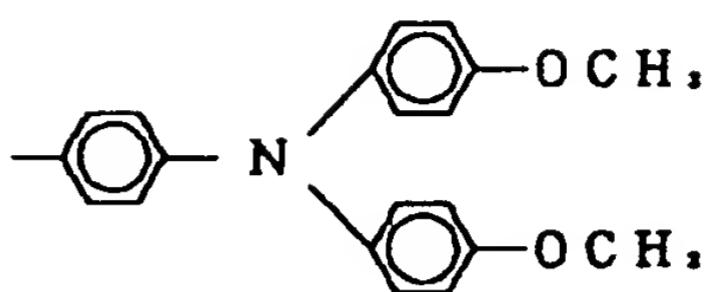
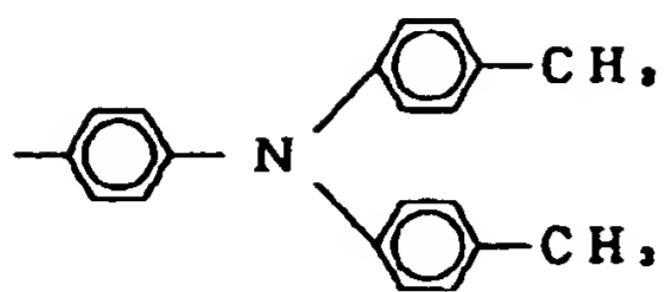
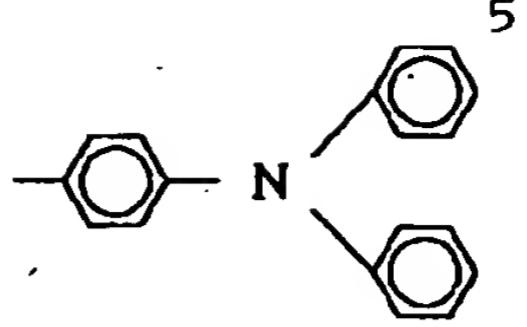
【0078】

【化41】

57



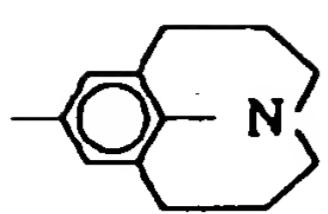
58



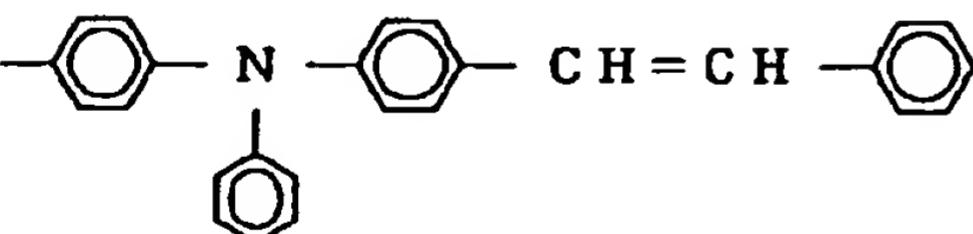
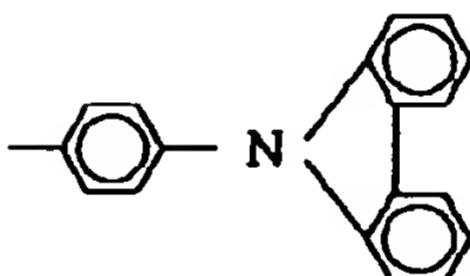
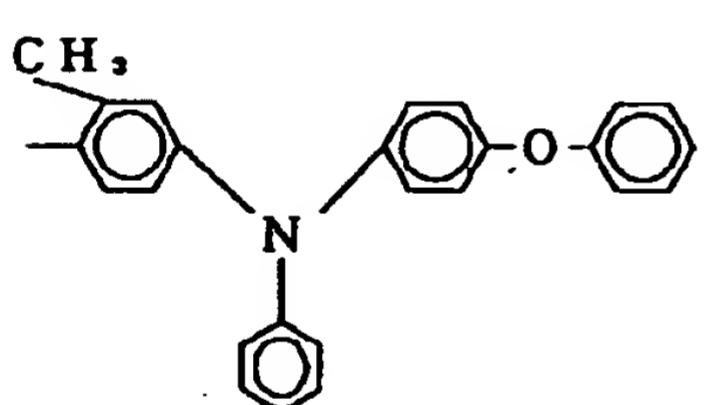
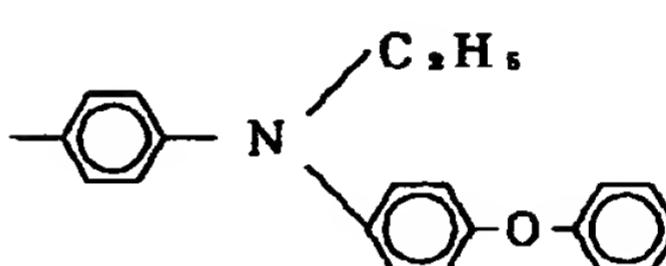
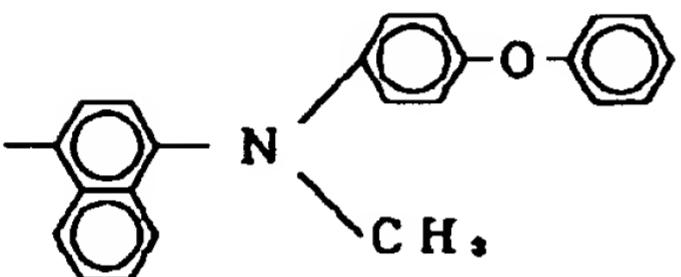
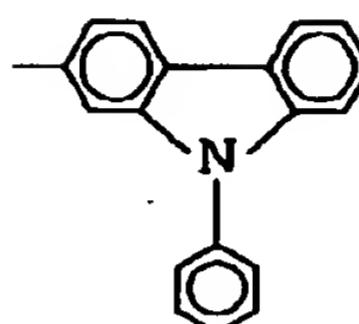
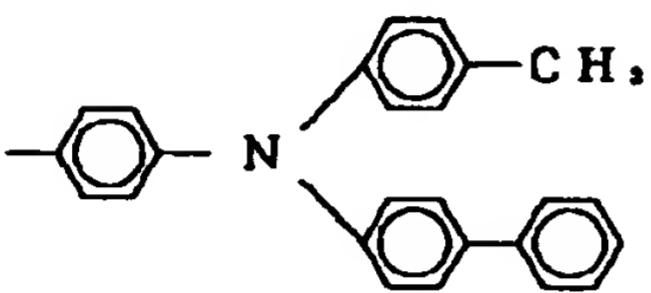
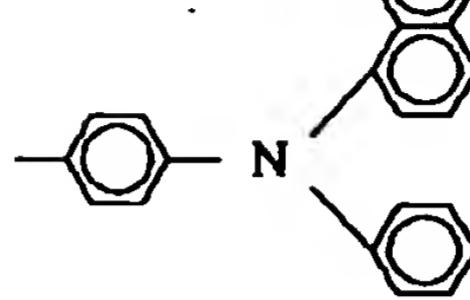
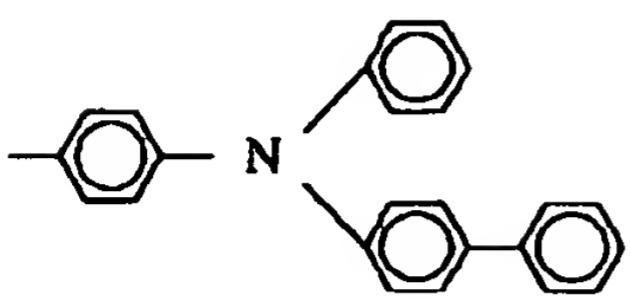
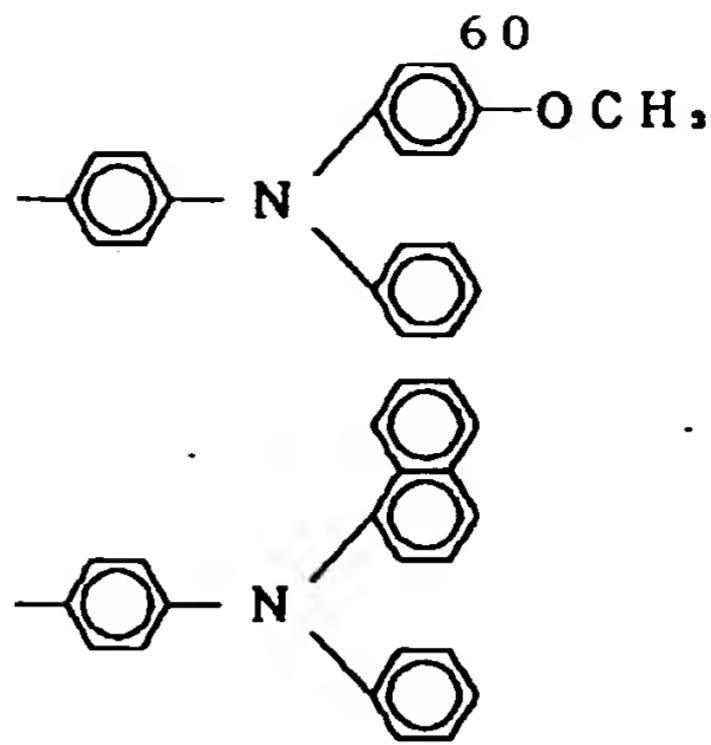
【0079】

* * 【化42】

59

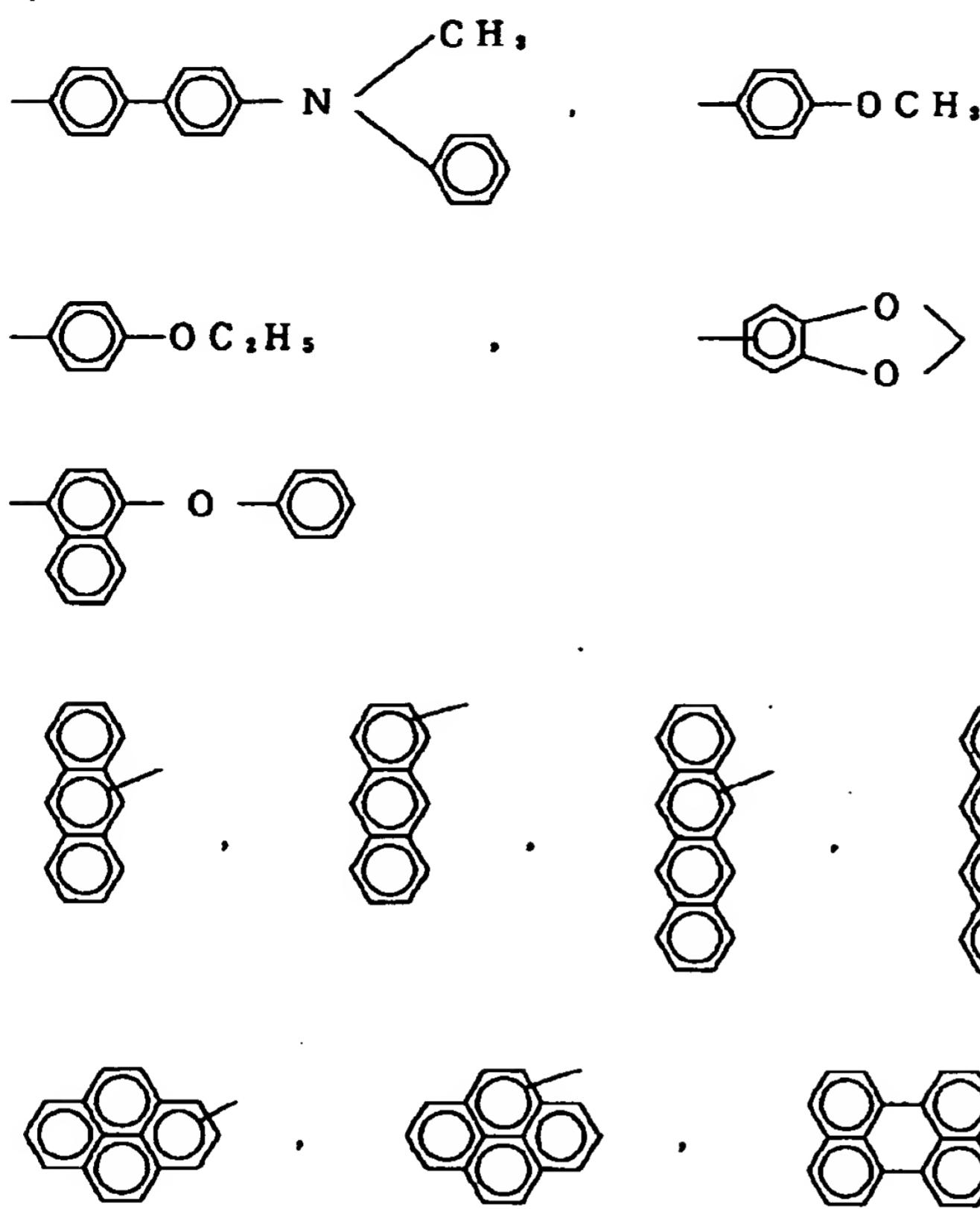


60



61

62

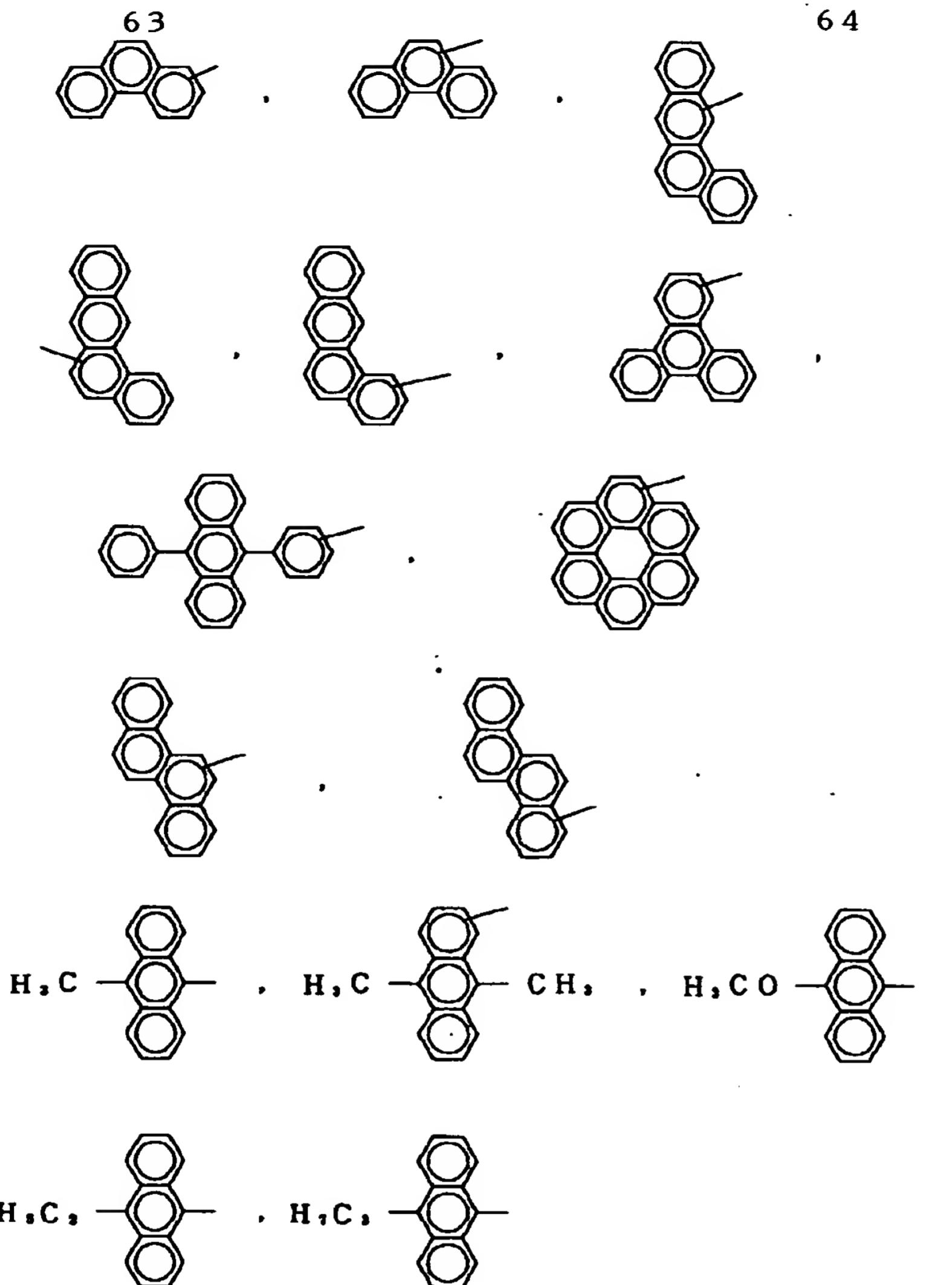


【0081】

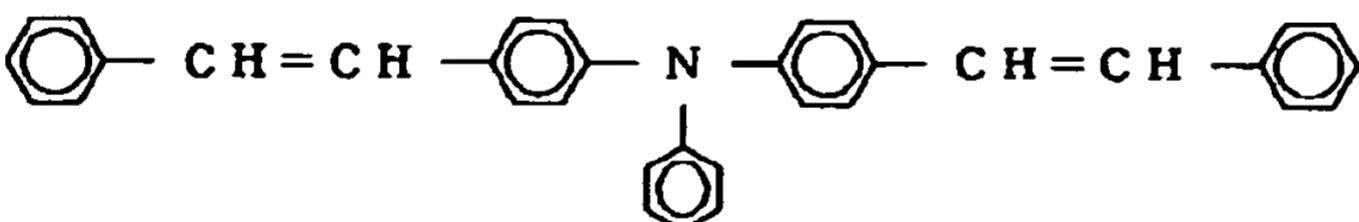
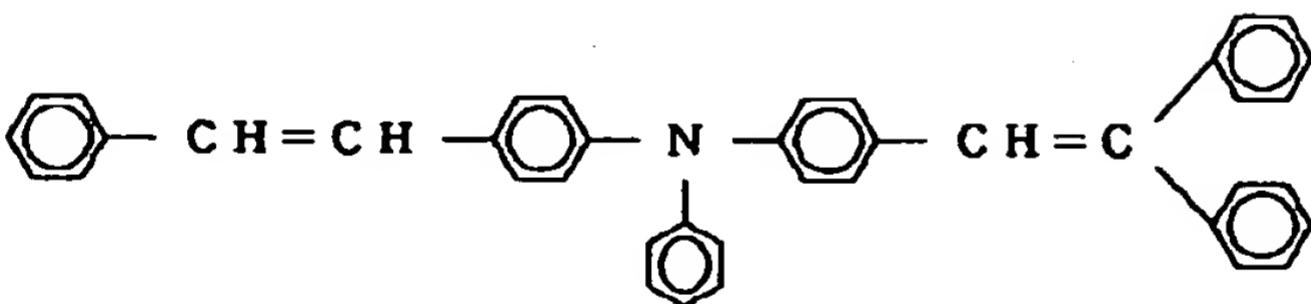
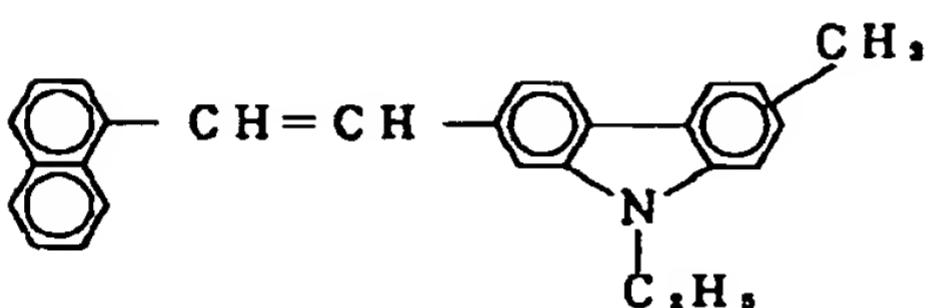
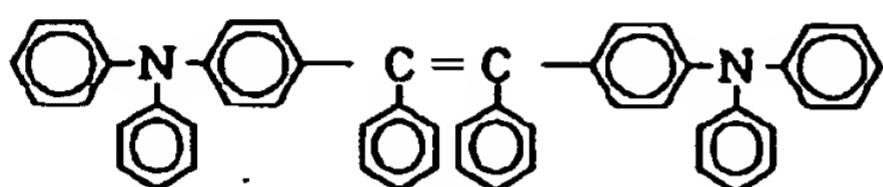
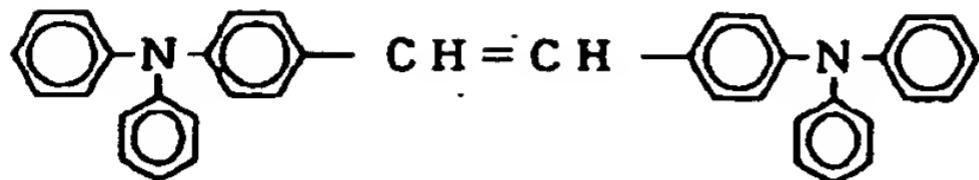
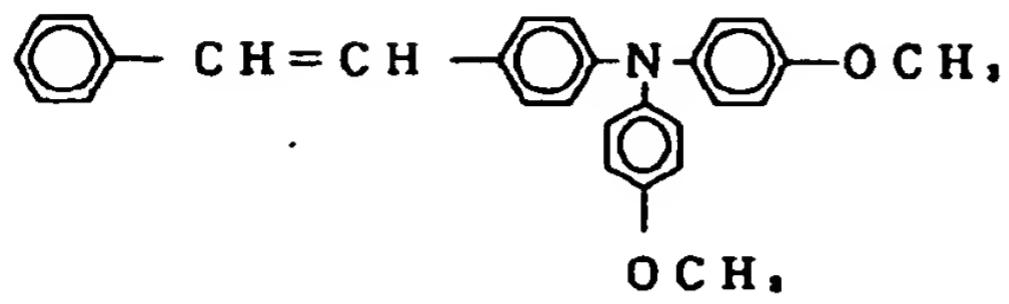
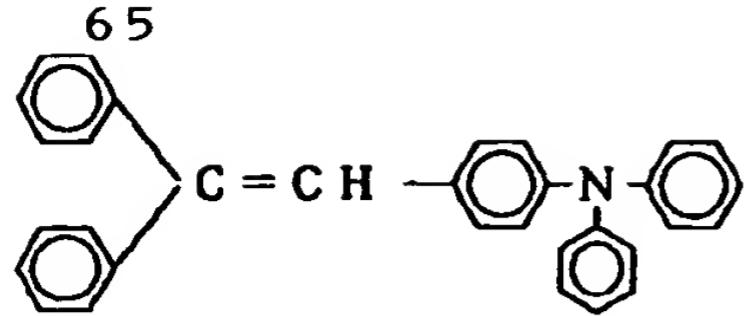
* * 【化44】

(33)

特開平6-207170



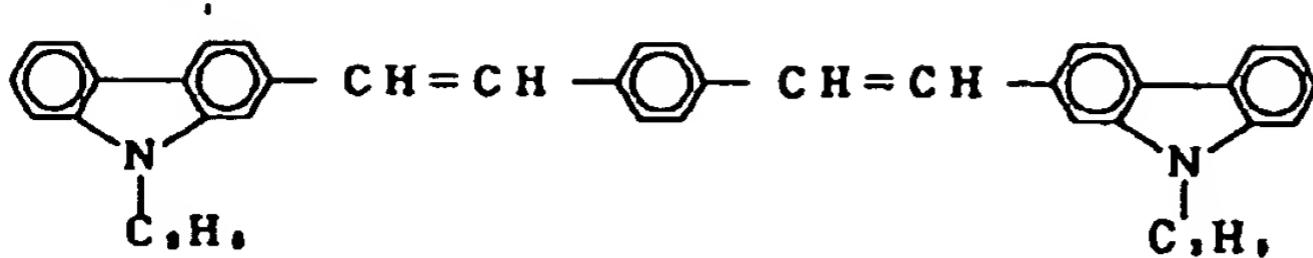
【0082】などが挙げられる。上記一般式(IV)～ * 【0083】
 (X)で表される化合物の具体例としては、 * 【化45】



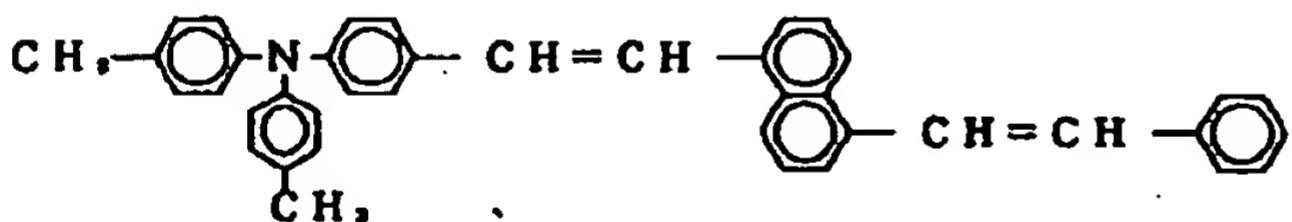
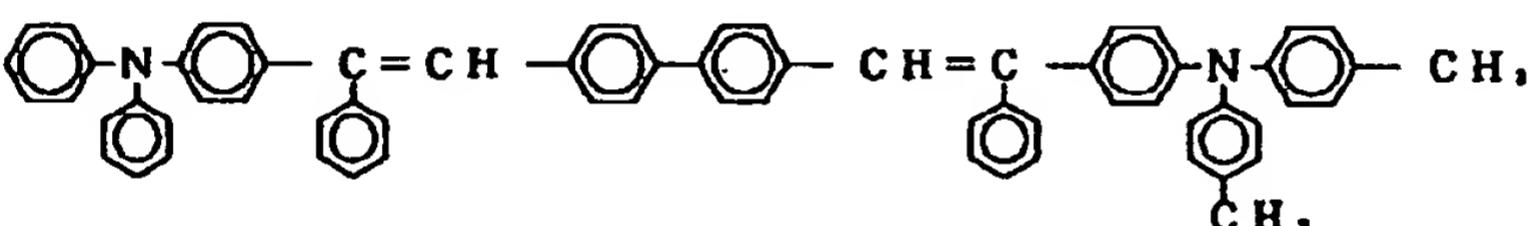
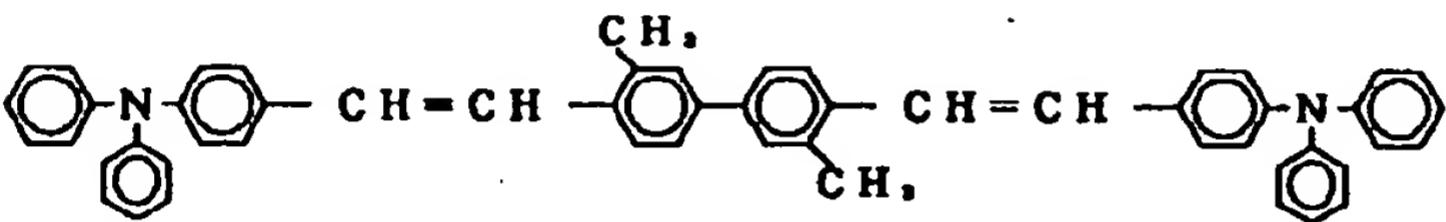
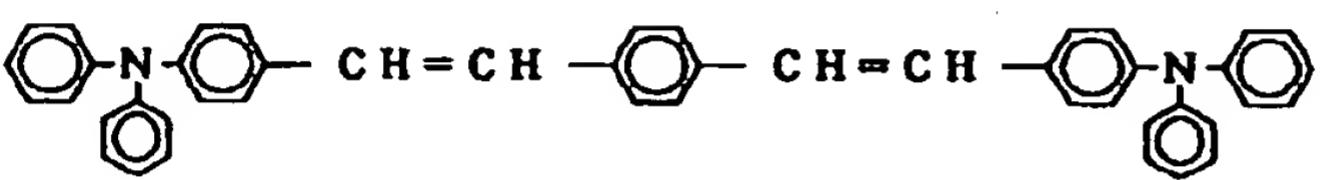
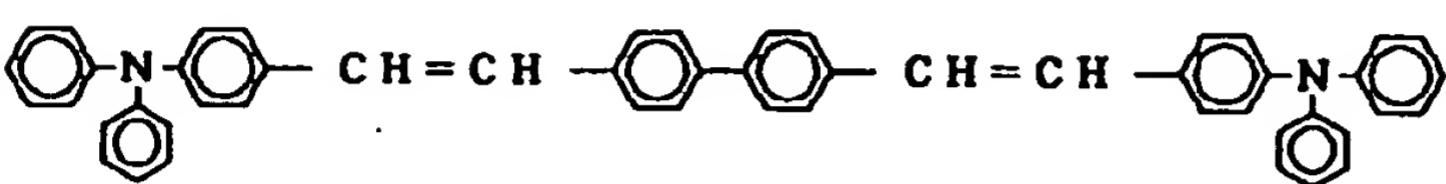
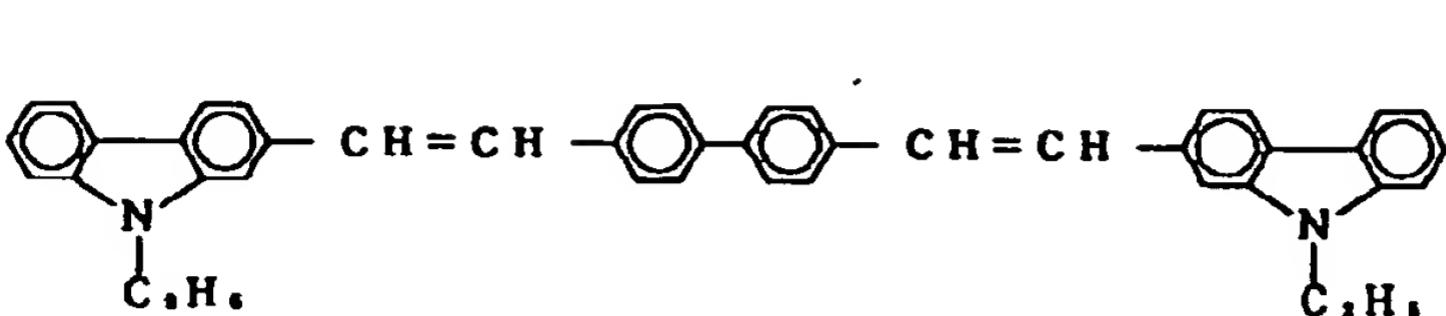
【0084】

* * 【化46】

67

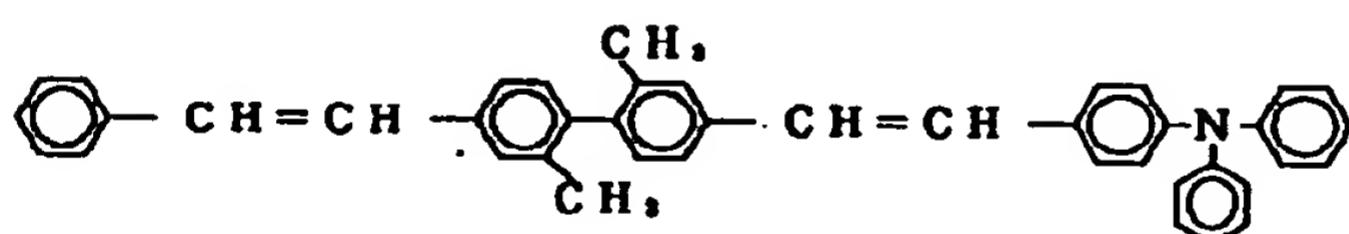
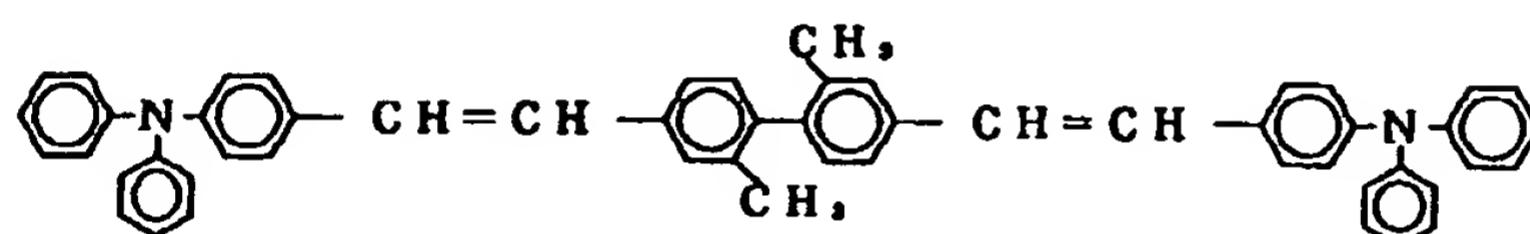
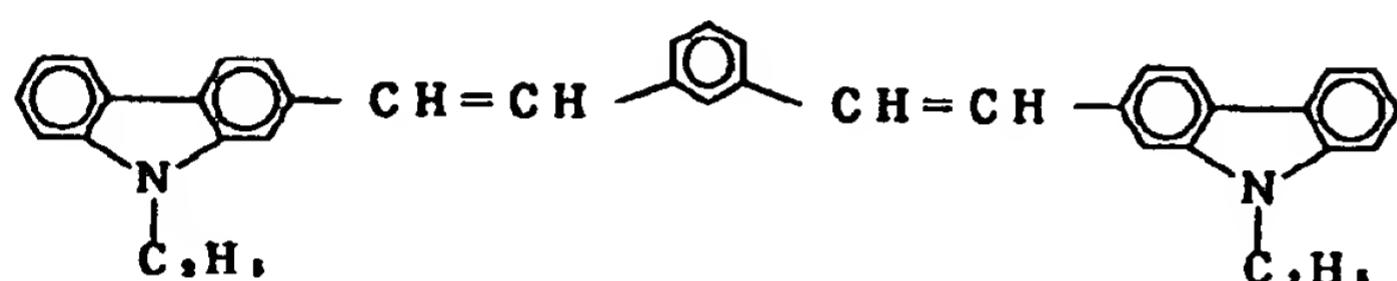
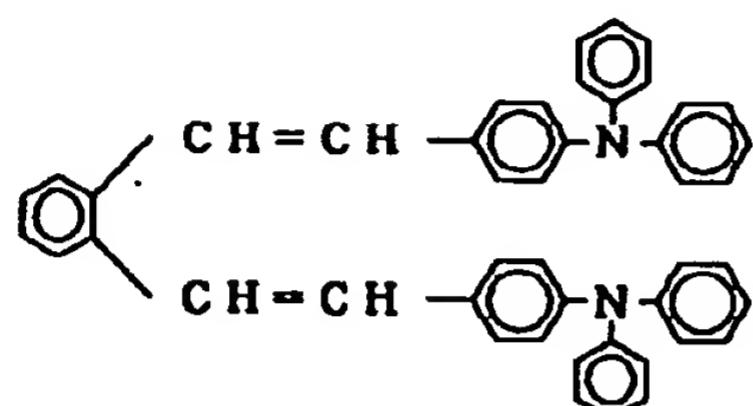
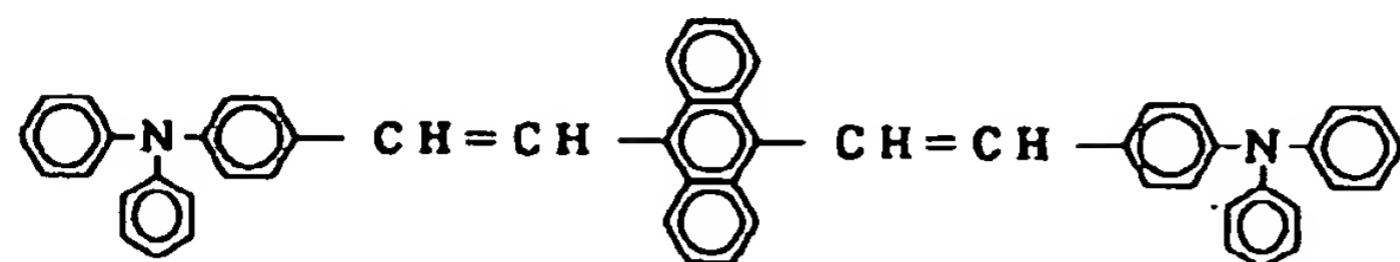
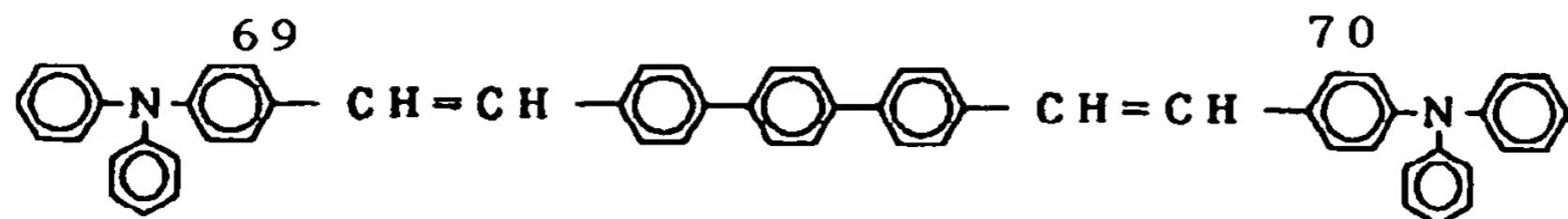


68



【0085】

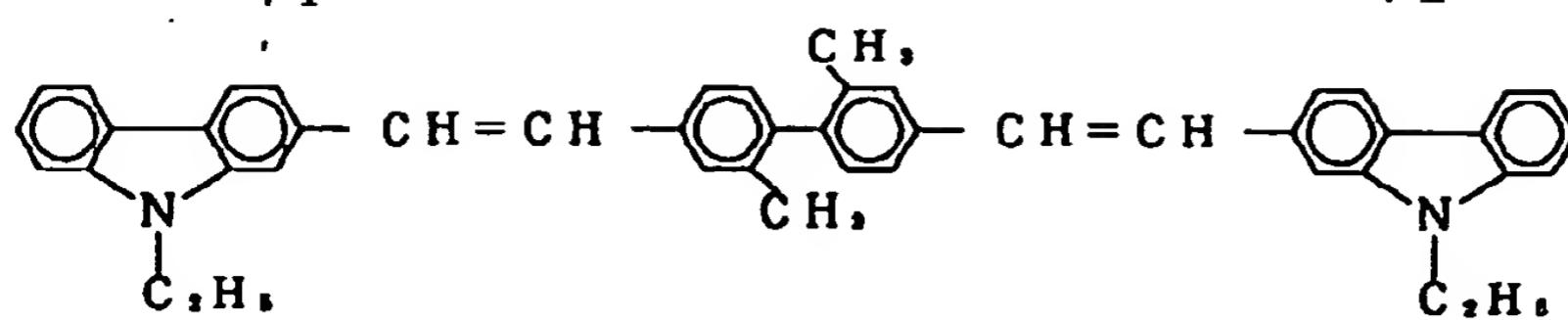
* * 【化47】



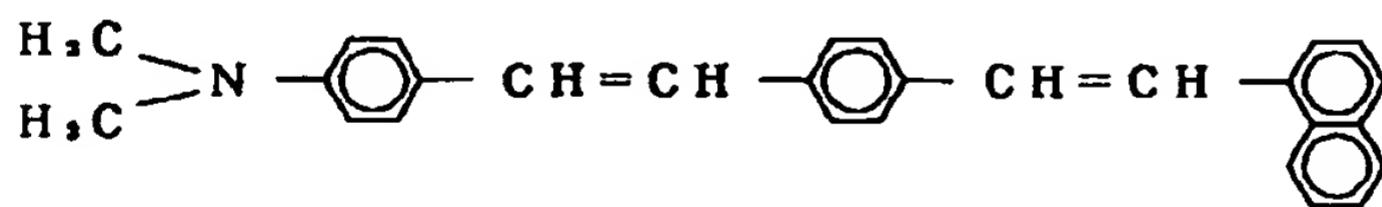
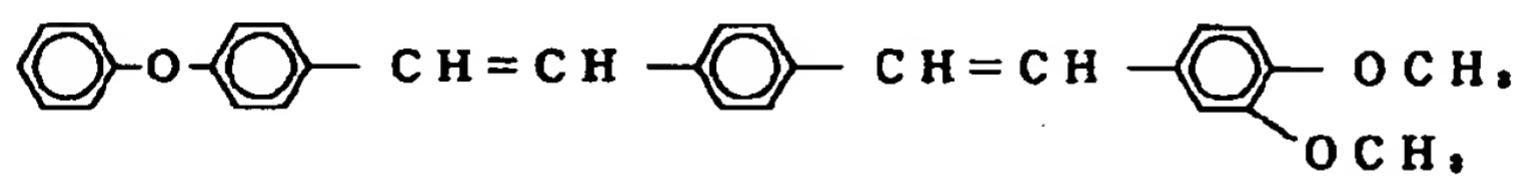
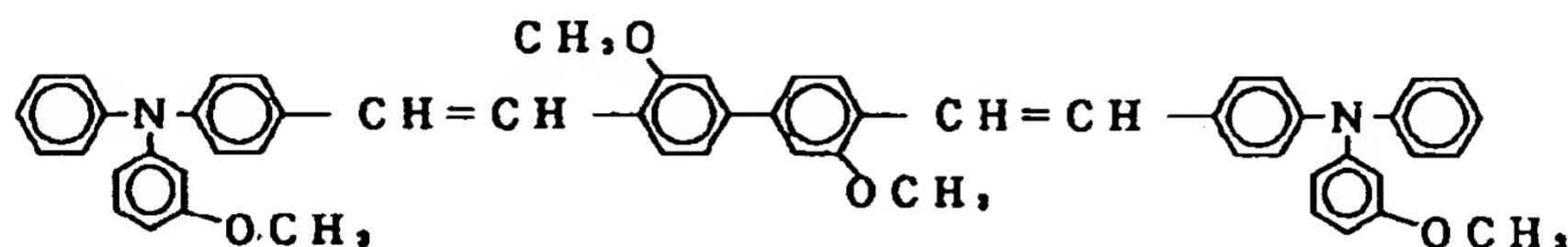
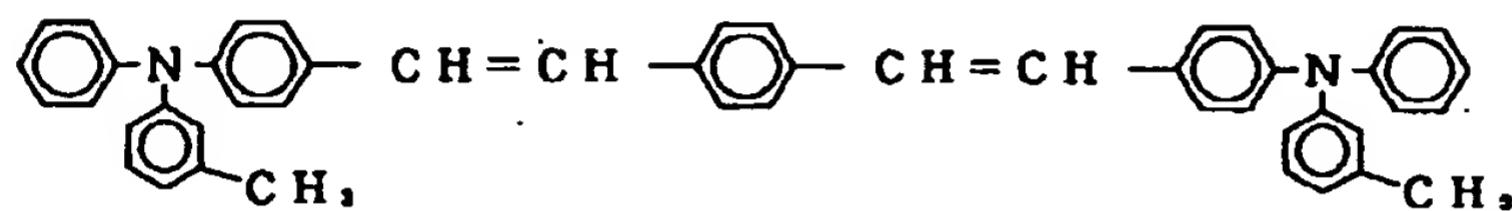
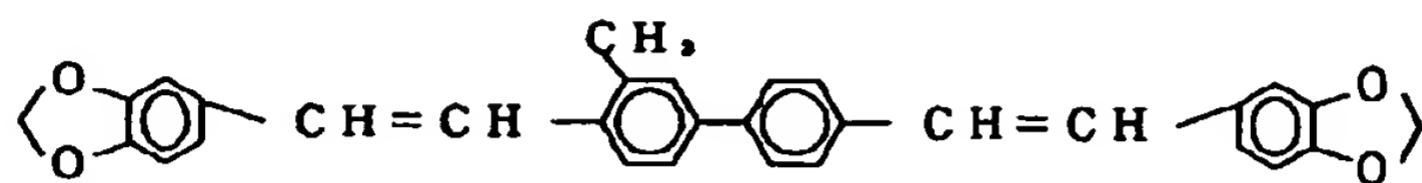
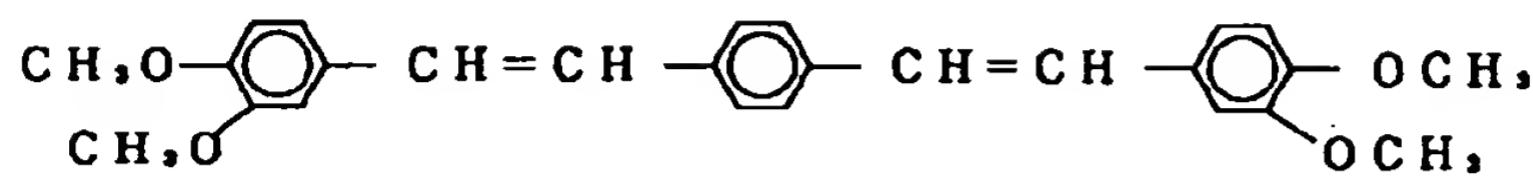
【0086】

* * 【化48】

71



72

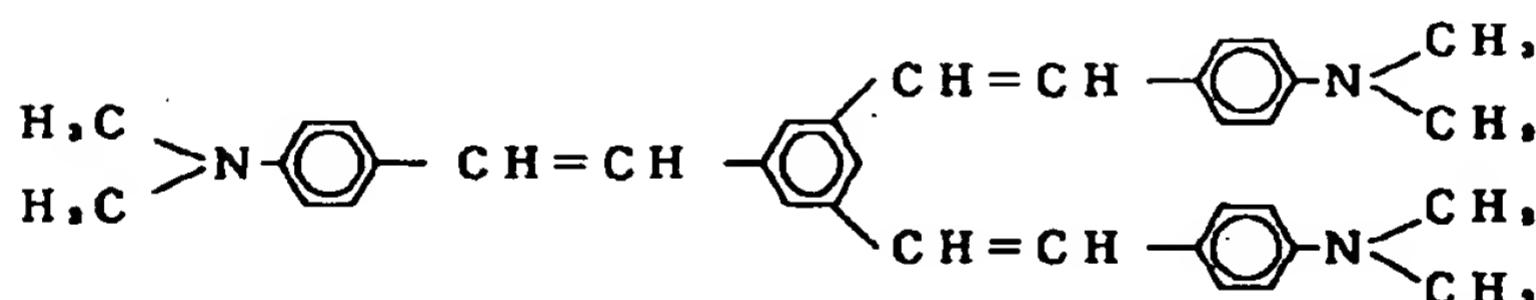
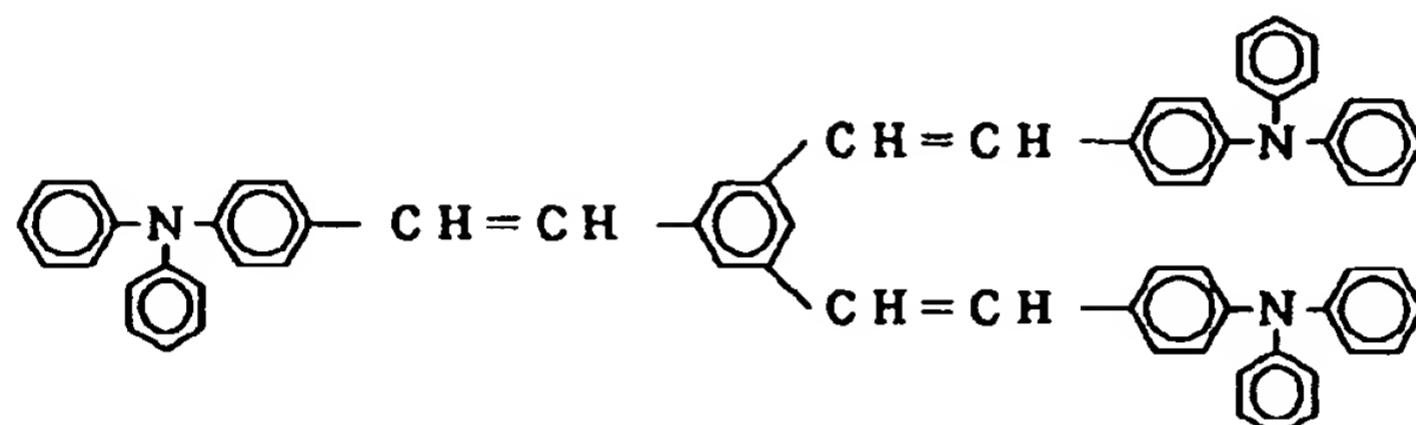
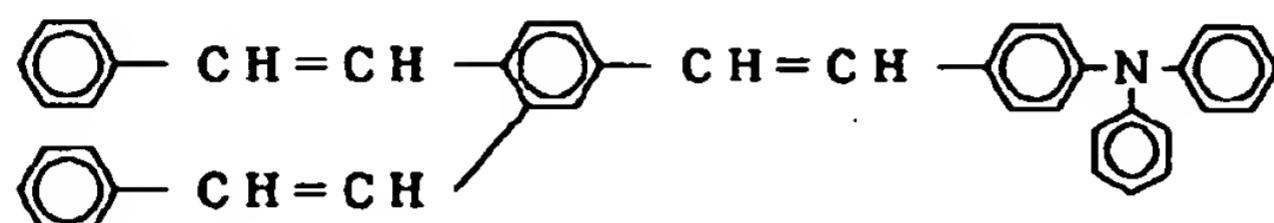
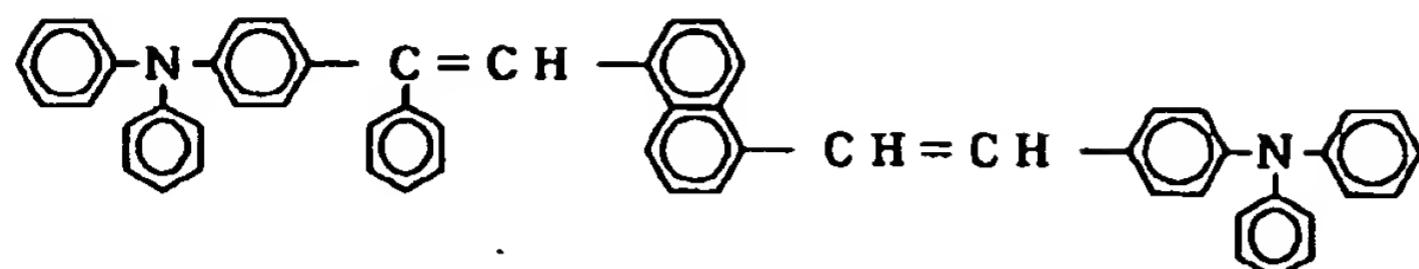
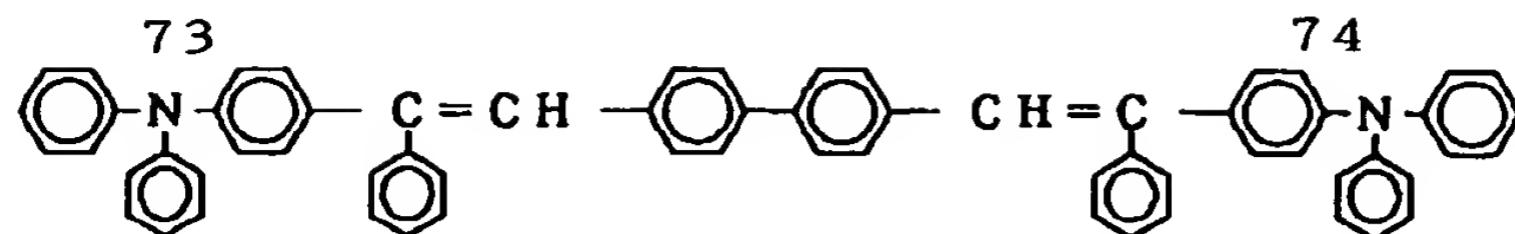


【0087】

* * 【化49】

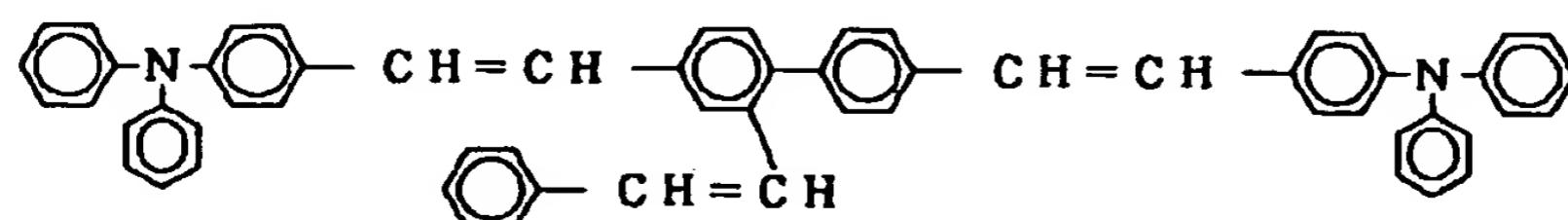
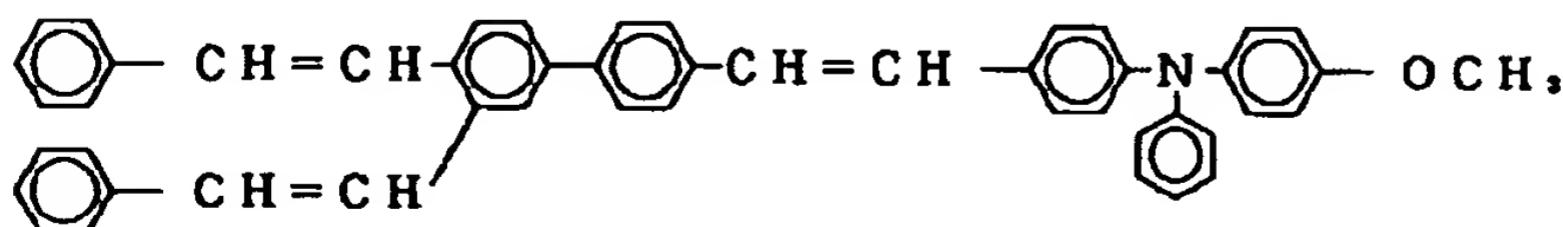
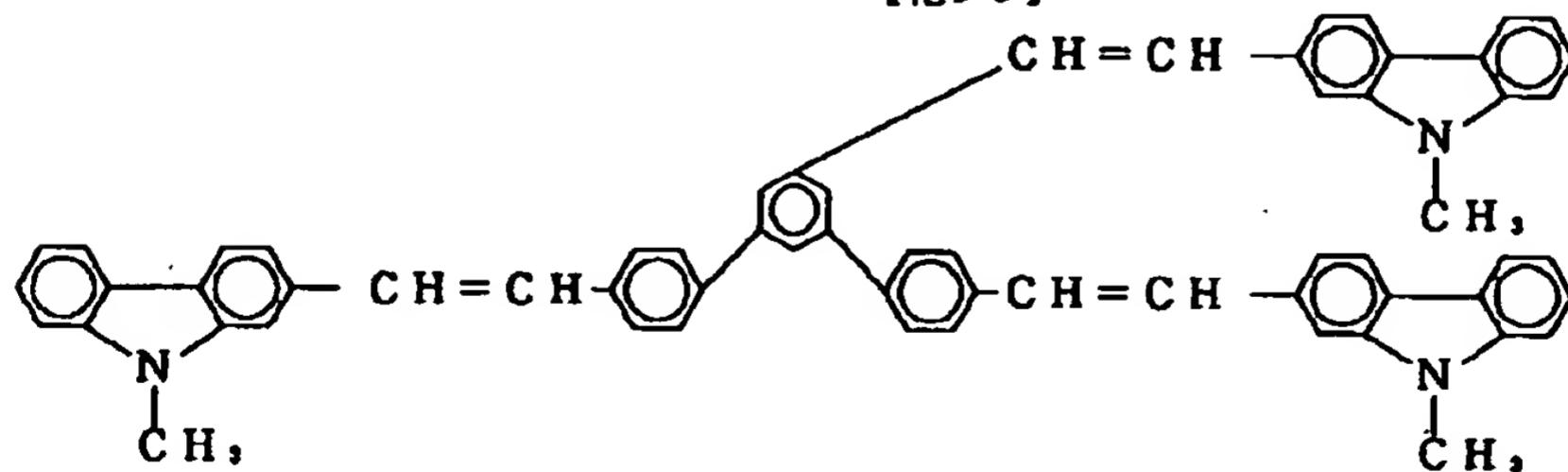
(38)

特開平6-207170



【0088】

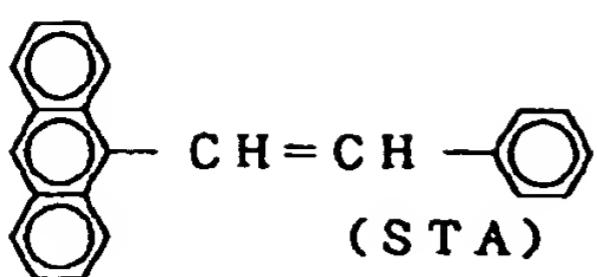
* * 【化50】



(39)

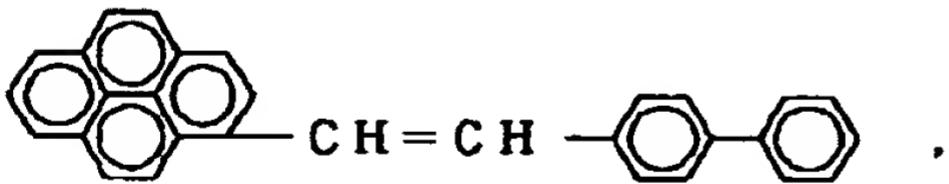
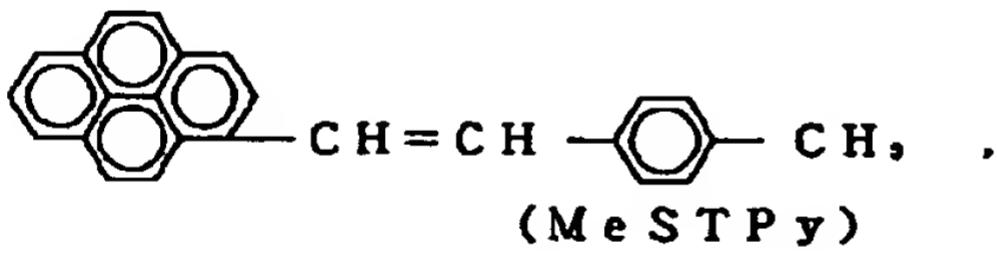
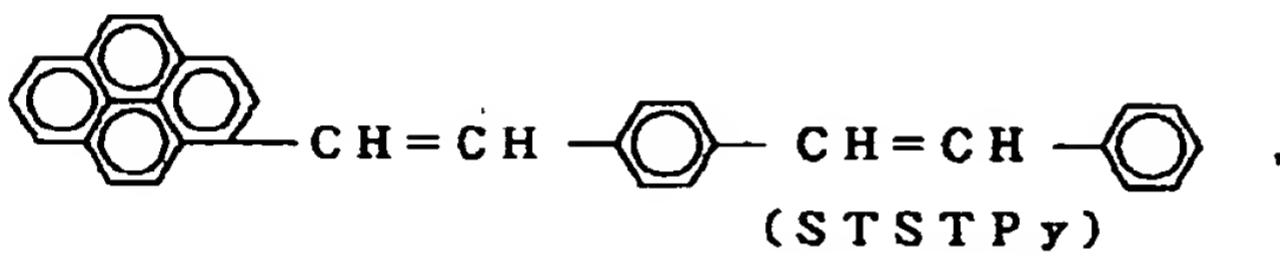
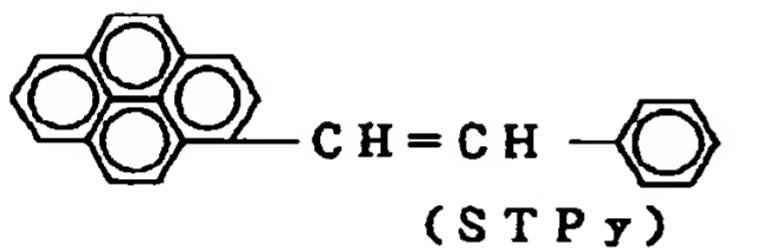
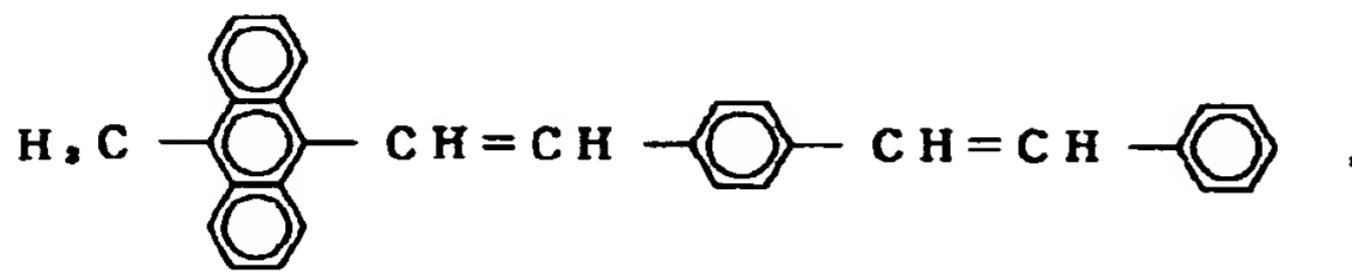
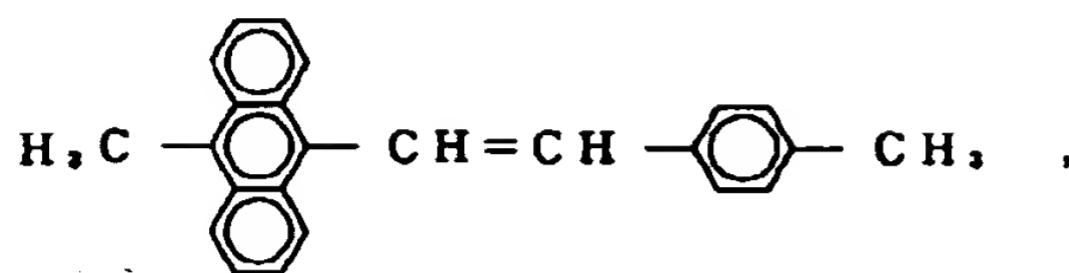
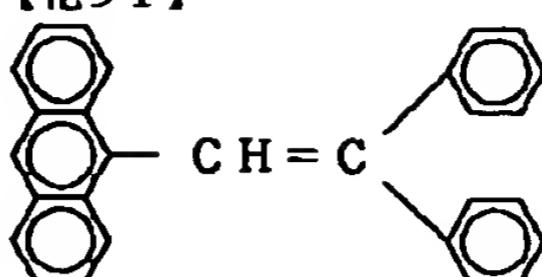
75

【0089】



76

* * 【化51】

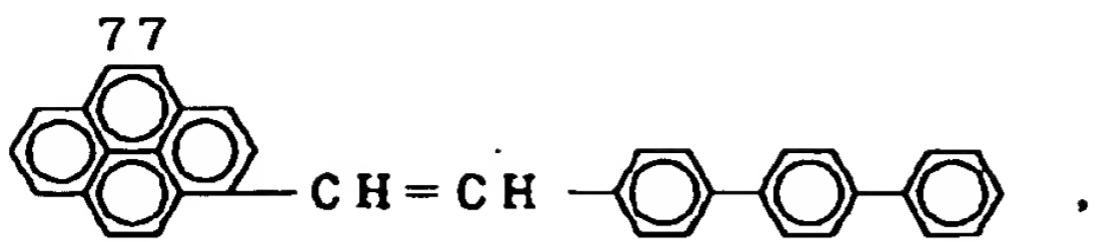


【0090】

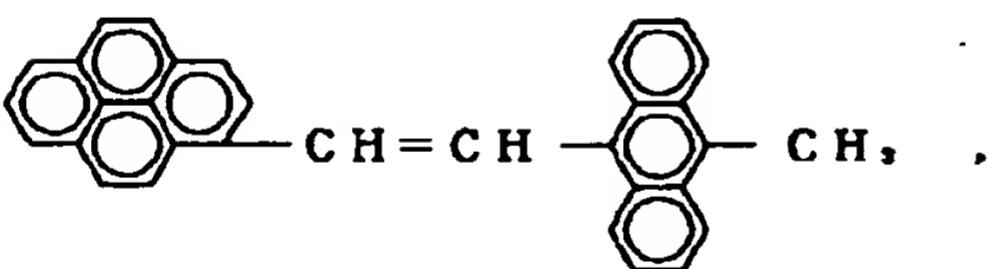
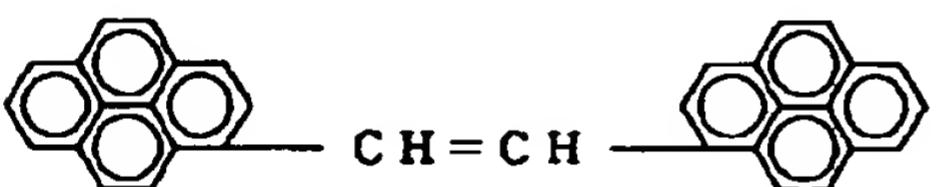
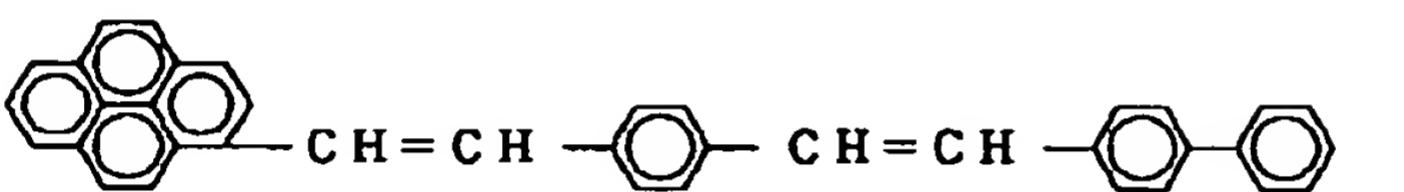
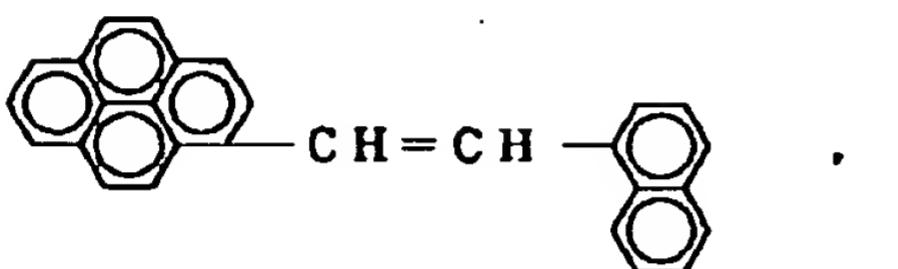
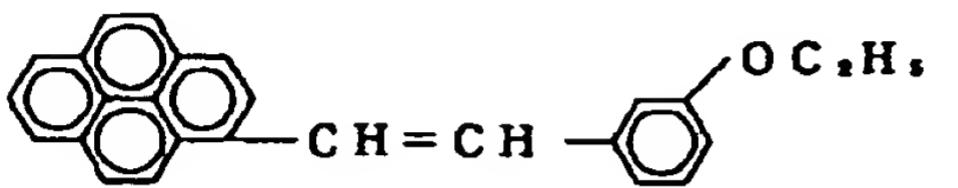
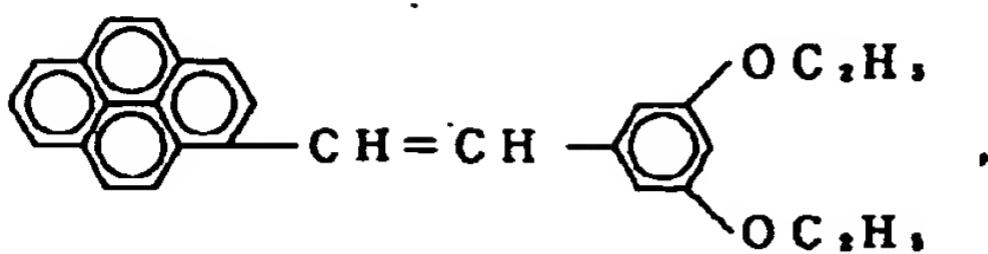
* * 【化52】

(40)

特開平6-207170



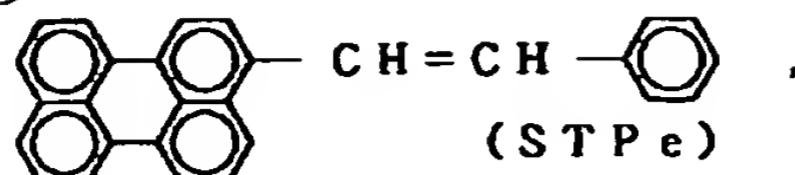
78



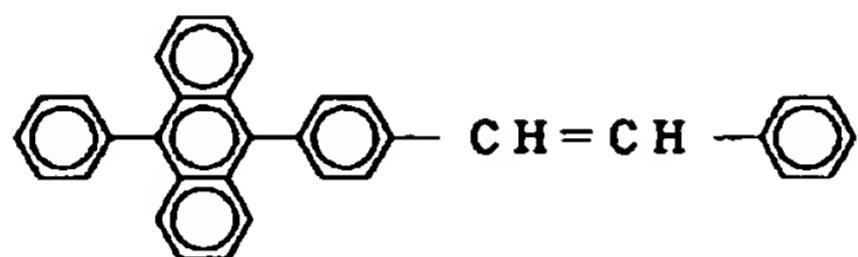
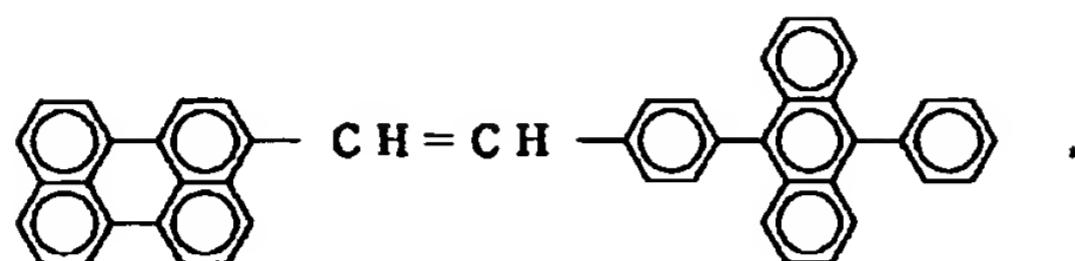
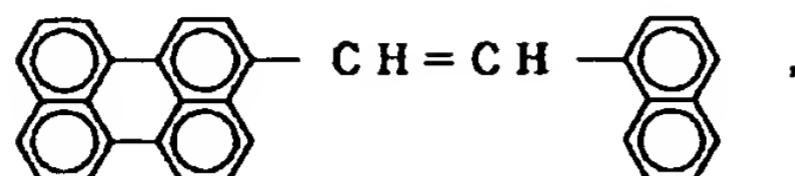
【0091】

* * 【化53】

79



80



【0092】などを挙げることができる。

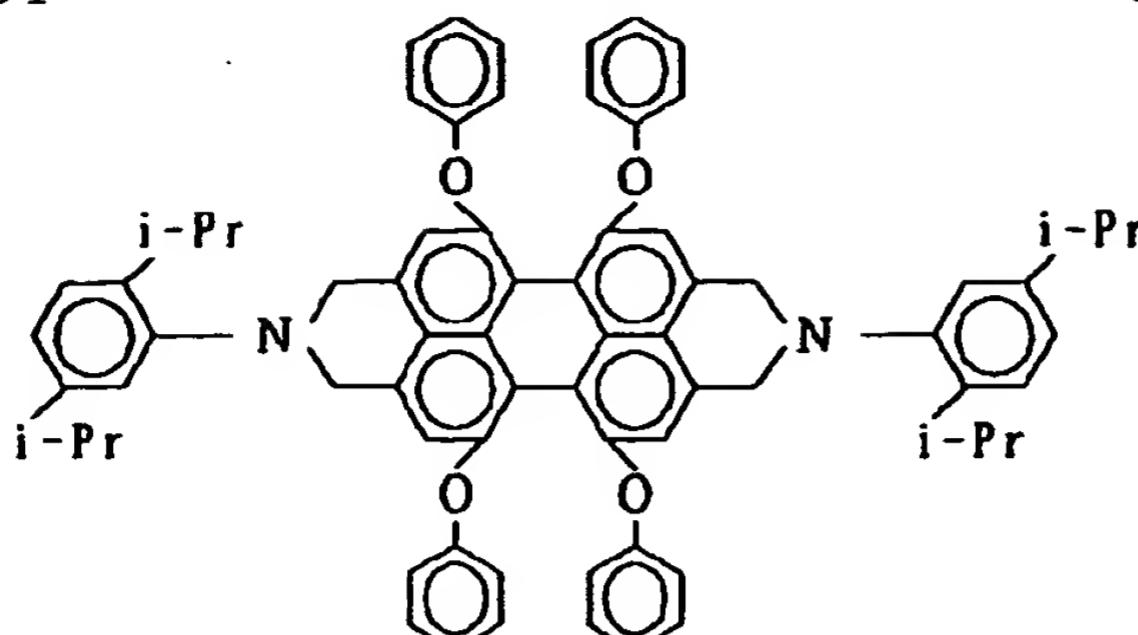
【0093】本発明の白色有機EL素子においては、溶液状態での蛍光ピーク波長が580 nm以上650 nm以下である有機化合物を、前記第一発光層、第二発光層及びその他の有機化合物層の中から選ばれた少なくとも一層に含有させることが必要である。この有機化合物としては、溶液状態でのピーク波長が580 nm以上650 nm以下であればよく、特に制限はないが、例えばヨ*

20*—ロッパ公開特許第0281381号公報に記載されている赤色発進レーザー色素として用いられるジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、フルオレセイン誘導体、ペリレン誘導体などが挙げられる。具体的には

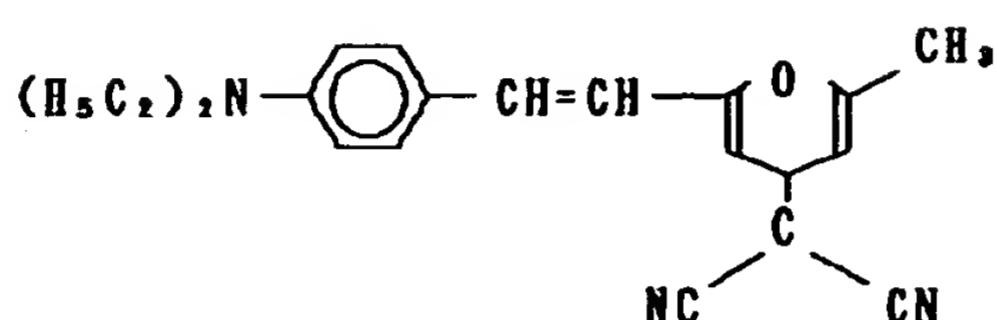
【0094】

【化54】

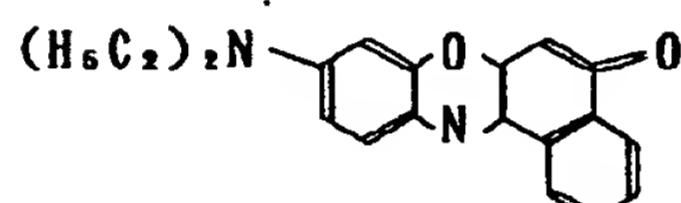
81



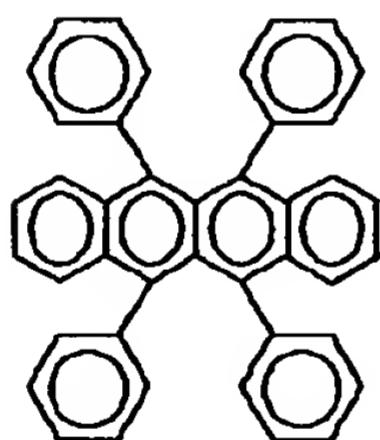
(ルモゲンFレッド)



(ジシアノメチレンピラン)



(フェノキサゾン)



(ルブレン)

【0095】などが挙げられる。これらの有機化合物は、層を形成する有機化合物に対して、0.1～10モル%、好ましくは0.5～5モル%の割合で含有させることが必要である。この0.1～10%というのは、濃度消光を生じないための濃度範囲である。

【0096】本発明の白色有機EL素子の構成は、発光層の構成以外は限定されるものではなく任意の素子構成を探ることができる。具体的に、陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極からなる有機EL素子の各構成について説明する。

【0097】本発明の白色有機EL素子は、支持基板上にて形成することが好ましい。用いられる支持基板は、透明性を有するものが好ましく、一般にガラス、透明プラスチック、石英などである。本発明の白色有機EL素子

*子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性を有した透明材料又は半透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

【0098】一方、陰極としては、仕事関数の小さい

40

(4 eV以下) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/(Al₂O₃)、インジウム、希土類金属などが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~1 μm、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。

【0099】このEL素子における発光層は、上記第一発光層と第二発光層からなり、かつ第一発光層、第二発光層の順に透明電極又は陽極側から順次積層された積層構造を有している。特に、陰極側に近い発光層が遠い発光層より電子輸送能力が大であることが好ましい。これは、二つの発光層界面で主たる発光が生じ、ここでの発光もしくは励起状態のエネルギーを利用し、液体状態での蛍光ピークが580 nm以上650 nm以下である有機化合物が発光し、透明電極から白色発光を取り出させる。第一発光層と第二発光層の積層順が逆になった場合、第一発光層の発光が第二発光層に吸収され、良好な白色が得られなくなる。液体状態での蛍光ピークが580 nm以上650 nm以下である有機化合物は、発光波長では長波長成分であるので、他の成分により吸収されることはなく、有機化合物層のいかなる層に含有させてよい。そして、発光層の厚さは、好ましくは第二発光層が第一発光層の膜厚以上であればよく、この範囲で適宜状況に応じて選ぶことができる。上記発光層の形成方法は、限定されることなく、例えば蒸着法、スピンドル法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは、凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

【0100】このように本発明における発光層は、電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる注入機能、注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。本発明の発光層とは、可視光を発光する層のことである。なお、正孔の注入されやすさと、電子

の注入されやすさには違いがあつても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があつてもよいが、どちらか一方を移動することが好ましい。さらに、本発明で用いられる発光材料は、他の有機化合物層内において再結合した電荷による励起状態の供給をうけて発光してもよい。次に、本発明のEL素子における正孔注入輸送層は、必ずしも該素子に必要なものではないが、発光性能の向上のため用いた方が好ましいものである。この正孔注入輸送層としては、より低い電界で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が10¹~10⁵ ポルト/cmの電場で少なくとも10⁻⁶ cm²/ポルト・秒であれば尚好ましい。例えば、従来、光導体において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0101】正孔注入輸送層としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開

昭54-110837号公報等参照), ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書, 特開昭54-59143号公報, 同55-52063号公報, 同55-52064号公報, 同55-46760号公報, 同55-85495号公報, 同57-11350号公報, 同57-148749号公報, 特開平2-311591号公報等参照), スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報, 同61-228451号公報, 同61-14642号公報, 同61-72255号公報, 同62-47646号公報, 同62-36674号公報, 同62-10652号公報, 同62-30255号公報, 同60-93445号公報, 同60-94462号公報, 同60-174749号公報, 同60-175052号公報等参照)などを挙げることができる。さらに、シラザン誘導体(米国特許第4950950号明細書), ポリシラン系(特開平2-204996号公報), アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、また特願平1-211399号明細書で示された導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。

【0102】本発明においては、これらの化合物を正孔注入輸送層の材料として使用することができるが、次に示すポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書, 特開昭53-27033号公報, 同54-58445号公報, 同54-149634号公報, 同54-64299号公報, 同55-79450号公報, 同55-144250号公報, 同56-119132号公報, 同61-295558号公報, 同61-98353号公報, 同63-295695号公報等参照), 特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0103】該ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン; 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II); 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II); 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン;シリコンフタロシアニンオキシド; アルミニウムフタロシアニンクロリド; フタロシアニン(無金属); ジリチウムフタロシアニン; 銅テトラメチルフタロシアニン; 銅フタロシアニン; クロムフタロシアニン; 亜鉛フタロシアニン; 鉛フタロシアニン; チタニウムフタロシアニンオキシド; マグネシウムフタロシアニン; 銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また、該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノフェニル(TPDA); 2, 2-ビス(4-ジ-p-

トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-(4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル)スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール; 芳香族ジメチリディン系化合物などが挙げられる。また、発光層の材料として示した芳香族メチリジン化合物(特願平2-279304号明細書および特開平3-231970号公報参照)も、正孔注入輸送層の材料として用いることができる。さらに、p型-Si, p型-SiCなどの無機化合物(国際公開特許WO90-05998号公報参照)も、正孔注入輸送層の材料として用いることができる。

【0104】本発明のEL素子における正孔注入輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。この正孔注入輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は1nm~10μm、好ましくは5nm~5μmである。この正孔注入輸送層は、これらの正孔注入輸送材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記正孔注入輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入輸送層を積層したものであってもよい。

【0105】本発明の白色有機EL素子においては、発光層と陰極間の付着性を向上させるために、該電子注入輸送層は、発光層及び陰極に対し付着性の高い材料を含有するのが好ましい。この様な付着性の高い材料としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン誘導体などの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン誘導体およびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、その他特定の電子伝達性化合物などを挙げることができる。また、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体(A1, Zn, Li, Ga, Be, In, Mg, Cu, Ca, SnまたはPb)を挙げができる。具体的には、オキシン(一般に8-キノリノールまたは8-ヒ

ドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物である。このような化合物は高水準の性能を示し、容易に薄膜形態に成形される。

【0106】さらに、具体的にキレート化オキシノイド化合物を例示すると、トリス(8-キノリノール)アルミニウム；ビス(8-キノリノール)マグネシウム；ビス(ベンゾー-8-キノリノール)亜鉛；ビス(2-メチル-8-キノリラート)アルミニウムオキシド；トリス(8-キノリノール)インジウム；トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム；8-キノリノールリチウム；トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム；ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム；5,7-ジクロル-8-キノリノールアルミニウム；トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウム等がある。その他に、メタルフリーあるいはメタルフタロシアニン、それらの末端がアルキル基またはスルホン基で置換されているものも好ましい。さらに、発光層の材料として前述したジスチリルビラジン誘導体も電子注入輸送層の材料として用いることができる。さらに、p型-Si, p型-SiCなどの無機化合物(国際公開特許WO90-05998号公報参照)も、電子注入輸送層の材料として用いることができる。

【0107】本発明のEL素子における電子注入輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンドル法、キャスト法、LB法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。この電子注入輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は1nm～10μm、好ましくは5nm～5μmである。この電子注入輸送層は、これらの電子注入輸送材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記電子注入輸送層とは別種の化合物からなる電子注入輸送層を積層したものであってもよい。

【0108】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～3

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの膜厚で製造したものを透明電

40

極基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中にて10分間超音波洗浄を行い、浸漬した。この基板を乾燥窒素中にて乾燥し、次いで、UVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置(UV-300)にて行い、透明電極基板とした。この透明電極基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに設置し、モリブデン製抵抗加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、更に、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を200mg入れ、さらに、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに第1表に示す化合物(A)を入れ、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、TPD入りポートを215～220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入輸送層を製膜した。このときの基板温度は室温であった。

【0109】次に、これを取り出すことなく、この正孔注入輸送層の上に、DPVBiの入ったポートを加熱して第一発光層として40nm積層蒸着した。このとき、同時に化合物(A)のポートを加熱し、第一発光層に化合物(A)を第1表に示す(b)モル%の割合で含有させた。その後、真空槽を大気圧に戻し、新たにモリブデン製抵抗加熱ポートに8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体(A1q)を200mg入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ポートに第1表に示す化合物(C)を入れ、再度、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。次いでA1q入りのポートを加熱し、第二発光層として、20nm製膜した。このとき、同時に化合物(C)のポートも加熱し、化合物(C)を第1表に示す(d)モル%の割合で、第二発光層に含有させた。その後、真空槽を大気圧へ再度戻し、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウムリボンを1g入れ、タンクステンバスケットに銀ワイヤーを500mg入れて、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。この後、マグネシウムを蒸着速度1.4nm/秒、銀を蒸着速度0.1nm/秒で膜厚150nm同時蒸着し、混合金属からなる陰極とした。

【0110】

【表1】

第1表

	(A) 化合物の種類	(b) (A) の含有量 (モル%)	(C) 化合物の種類	(d) (C) の含有量 (モル%)
実施例1	PAVB i	3.0	ルブレン*	0.5
実施例2	PAVTP	3.0	ルブレン	0.5
実施例3	PAVB i	3.0	ルモルゲンF	3.0

*: アルドリッヂ社製

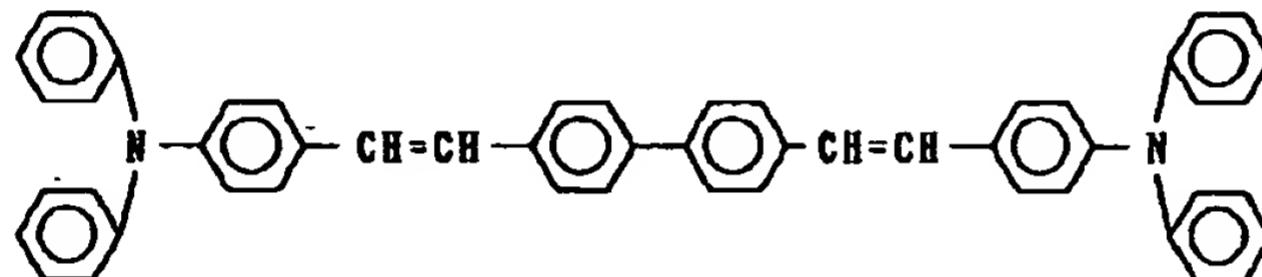
【0111】なお、各有機化合物の蛍光ピーク波長は、DPVB i (固体) : 465 nm、PAVB i (固体) : 463 nm、PAVTP (固体) : 454 nm、Alq (固体) : 500 nm、ルブレン (ジメチルホルムアミド0.1重量%溶液) : 585 nm及びルモルゲンF*

PAVB i

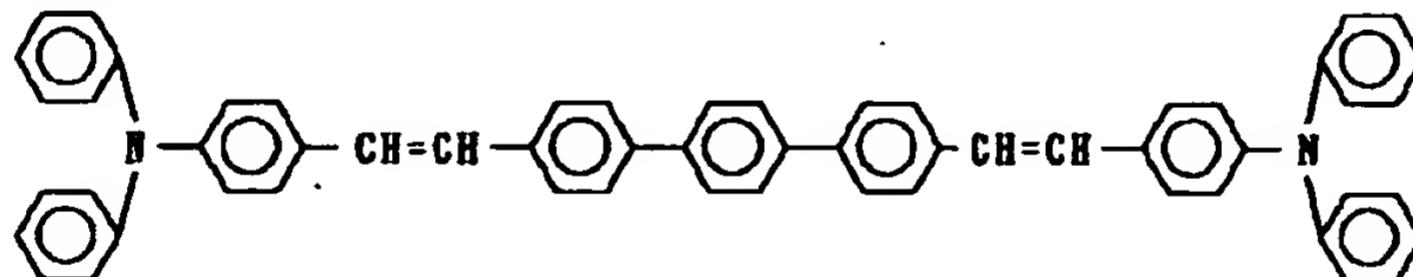
* (ジメチルホルムアミド0.1重量%溶液) : 595 nmであった。また、PAVB i 及びPAVTPの構造式を次に示す。

【0112】

【化55】



PAVTP



【0113】この素子の初期性能の代表値及び半減寿命を求めた。その結果を第2表に示す。なお、半減寿命は、初期輝度: 100 cd/m²、直流定電流駆動及び駆動環境: 乾燥窒素雰囲気の条件で測定を行い、初期輝度の1/2に達した時間で表した。

【0114】実施例4

実施例1~3と同じ形状のITO付きガラス基板に同じ洗浄工程を施し、透明電極基板とし、真空槽の基板ホルダーに設置した。モリブデン製抵抗加熱ポートにTPDを200 mg入れ、さらに、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにルブレンを入れ、真空槽を1×10⁻⁴ Paまで減圧した。その後、TPD入りポートを加熱し、TPDを蒸着速度29~30 nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60 nmの正孔注入輸送層を製膜した。これと同時にルブレンの入ったポートを加熱し、0.5モル%※50

※の割合で正孔注入輸送層にルブレンを含有させた。このときの基板温度は室温であった。この後、一度大気圧に戻し、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにDPVB iを200 mg入れ、さらに、別のモリブデン製ポートに化

40 合物PAVB iを入れ、真空槽を1×10⁻⁴ Paまで減圧し、該正孔注入輸送層上に、第一発光層としてDPVB iを40 nm積層した。同時に、PAVB iの入ったポートを加熱し、この第一発光層にPAVB iを3モル%の割合で含有させた。この後、大気圧に戻し、新たにモリブデン製抵抗加熱ポートにAlqを200 mg入れ、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウムリボンを1 g入れ、さらにタングステンバスケットに銀ワイヤーを500 mg入れて、真空槽を1×10⁻⁴ Paまで減圧し、Alqを第二発光層として、40 nm製膜した。この後、マグネシウムを蒸着速度1.4 nm/秒、銀を蒸

91

着速度0.1 nm/秒で膜厚150 nm同時蒸着し、混合金属からなる陰極とした。この素子の初期性能の代表値及び半減寿命を、実施例1～3と同様に求めた。その結果を第2表に示す。

【0115】実施例5

実施例1～3と同じ形状のITO付きガラス基板に同じ洗浄工程を施し、透明電極基板とし、真空槽の基板ホルダーに設置した。モリブデン製抵抗加熱ポートにTPDを200 mg入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ポートにDPVBiを200 mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、TPD入りポートを215～220°Cに加熱し、TPDを蒸着速度0.1～0.3 nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60 nmの正孔注入輸送層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入輸送層の上に、DPVBiの入ったポートを245°Cに加熱し、第一発光層として40 nm積層蒸着した。その後、真空槽を大気圧に戻し、新たにモリブデン製の抵抗加熱ポートにAlqを200 mg入れて、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ポートにルモゲンFレッド（バフス社製）を入れ、再度真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。次いで、ルモゲンFレッド入りのモリブデン製抵抗加熱ポートを330°Cに加熱し、Alq入りのモリブデン製ポートを250°Cまで加熱し、ルモゲンFレッドの含有量がAlqに対して3モル%になるように、第二発光層40 nmを製膜した。その後、真空槽を大気圧に戻し、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウムを1 g入れ、タンクステン製バスケットに銀ワイヤーを500 mg入れ、その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧し、マグネシウムを蒸着速度1.4 nm/秒、銀を蒸着速度0.1 nm/秒で膜厚150 nm同時蒸着し、混合金属からなる陰極とした。この素子の初期性能の代表値及び半減寿命を実施例1～3と同様に求めた。その結果を第2表に示す。

【0116】

【表2】

92
第2表-1

	初期性能			
	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm·J ⁻¹ /W)
実施例1	9.5	4.5	100	0.7
実施例2	9.5	5.0	100	0.7
実施例3	10.0	7.0	100	0.4
実施例4	11.0	6.5	100	0.4
実施例5	9.8	7.5	100	0.4

【0117】

【表3】

第2表-2

	CIE色度座標 (x, y)	半減時間 (時間)
実施例1	(0.245, 0.278)	1.000
実施例2	(0.245, 0.267)	800
実施例3	(0.300, 0.320)	600
実施例4	(0.265, 0.278)	300
実施例5	(0.220, 0.240)	200

【0118】第2表から分かるように、実施例1～4は、実施例5に比べて発光色の白色化及び量子収率（輝度/電流密度に相当）が向上しており、また発光安定性も向上している。

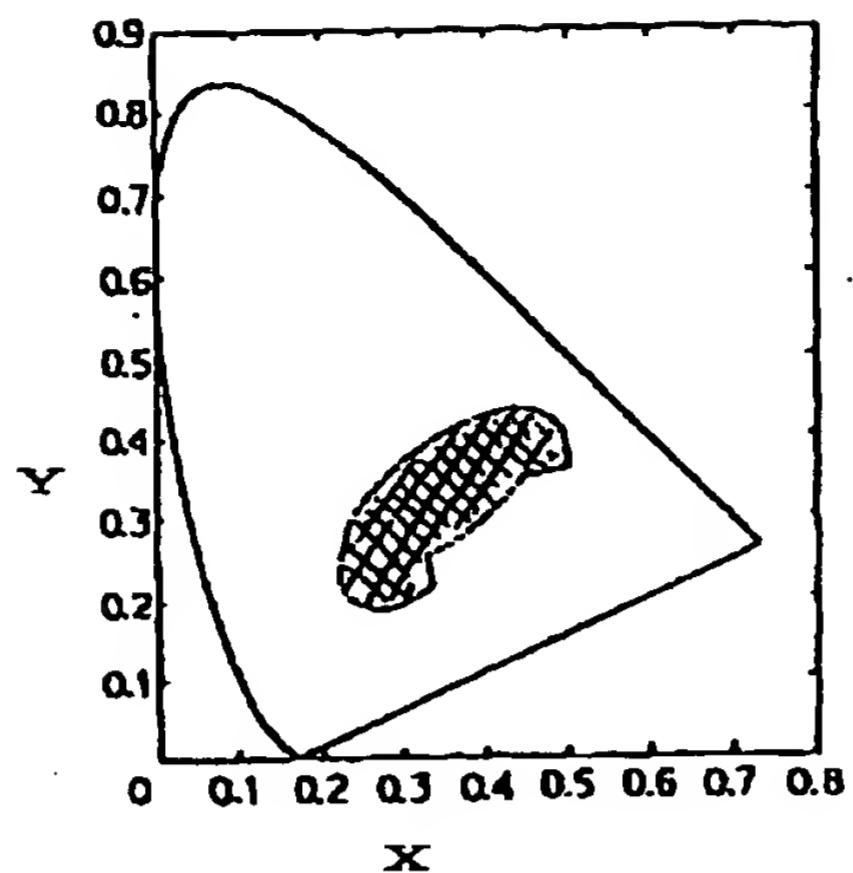
【0119】

【発明の効果】本発明の白色有機EL素子は、発光効率が高く、かつ発光安定性に優れた白色発光を呈し、各種表示装置における発光素子として好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、CIE色度座標における白色光の定義領域を表したグラフである。

【図1】



■ : CIE座標における白色発光領域を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 楠本 正
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内